

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : *Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires*

Discipline : *Physique*

Spécialité : *Physique des Matériaux*

Présentée et soutenue le 20/11/2021 par :

Safae BENYOUSSEF

Etude des propriétés physiques des sulfures de Fer Fe_7S_8 et Fe_3S_4 à l'aide des méthodes de Ab-initio, Monte Carlo et Champ Moyen

JURY:

Hamid Ez-Zahraouy	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V - Rabat	Président
Abdellah El Kenz	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V - Rabat	Rapporteur/Examineur
Mohammed Loulidi	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V - Rabat	Rapporteur/Examineur
Lahcen Bih	PES, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Moulay Ismail - Meknès	Rapporteur
Mimoun El Marssi	Professeur des universités, LPMC/UPJV, Amiens, France	Examineur
Khalid Houmada	Professeur des universités, IM2NP/AMU, Marseille, France	Examineur
Alain Portavoce	Directeur de recherche, CNRS/AMU, IM2NP, Marseille, France	Examineur
Youssef El Amraoui	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V - Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCScI) du département de Physique de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction du Professeur Youssef El Amraoui

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon Directeur de thèse, le Professeur Youssef El Amraoui. Tout au long de ce travail, il a su m'apporter un soutien constant, une disponibilité, une écoute, une confiance et des conseils précieux et avisés à la hauteur de ses compétences et de ses réelles qualités humaines.

Je tiens à remercier le Professeur Hamid Ez-Zahraouy pour son suivi et d'avoir accepté d'être président du jury.

J'adresse de sincères remerciements au Professeur Abdellah El Kenz pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour son rapport.

Je voudrais remercier le Professeur Lahcen Bih d'avoir accepté d'être le rapporteur de cette thèse.

Je tiens à remercier particulièrement le Professeur Mohammed Loulidi pour ses encouragements et d'avoir accepté d'être le rapporteur de cette thèse.

J'associe à ces remerciements le Professeur Mimoun El Marssi pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens ensuite à remercier le Professeur Khalid Hoummada qui m'a fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention mon travail.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur Alain Portavoce pour avoir accepté mon invitation à participer à ce jury.

J'adresse de chaleureux remerciements à mon oncle, Professeur Abdelilah Benyoussef, pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers ma famille et mes amis qui m'ont apporté leur support moral tout au long de ma démarche.

Je remercie très spécialement ma sœur Ryme et ma cousine Manal qui ont toujours été là pour moi, par leur soutien inconditionnel et leur encouragement.

Je ne remercierai jamais assez mes neveux Mohamed Iyad et Mohamed Sayf ainsi que ma nièce Julia, de leur soutien et présence à mes côtés. Ils m'ont donné chaque jour du courage afin d'accomplir ce projet.

Je souhaite remercier spécialement Docteur Rida Essajai pour son soutien, ses précieux conseils méthodologiques et les finitions de ce manuscrit.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à mes parents, je vous remercie pour votre soutien qui a été essentiel et je suis fière aujourd'hui de vous montrer que votre encouragement m'a permis d'accomplir mes projets avec succès. Merci d'avoir toujours cru en moi.

Résumé

Attirées par l'intérêt des nouveaux matériaux dans le développement technologique, de nombreuses études ont été effectuées dans le domaine de la science des matériaux. Les Sulfures de Fer sont parmi les matériaux les plus récemment étudiés, en raison de leurs utilisations dans plusieurs domaines d'application et dont la sélection se fait selon la propriété demandée par chaque application.

Dans ce contexte, l'étude des propriétés physiques de ces matériaux est l'un des défis scientifiques les plus indispensables afin de faire correspondre et utiliser ces Sulfures de Fer aux applications adéquates. Parmi les minéraux du système Fer-Soufre, nous avons choisi de nous intéresser dans le cadre de cette étude à deux d'entre eux en particulier, il s'agit de la Pyrrhotite et de la Greigite.

Ce travail porte sur l'étude théorique, des propriétés structurales, électroniques et magnétiques à l'état fondamental à l'aide de la méthode Ab-initio basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Egalement, nous avons utilisé des méthodes statistiques, comme l'Approximation du Champ Moyen (MFA) et la Simulation Monte Carlo (MCS), dans le cadre du modèle d'Ising tridimensionnel, afin de développer un savoir théorique détaillé du comportement physique de ces composés.

Mots-clés: Pyrrhotite, Greigite, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Approximation du champ moyen, Modèle d'Ising, Simulation Monte Carlo

Abstract

Attracted by the interest of new materials in technological development, many studies have been carried out in the field of materials science. Iron Sulphides are among the most recently studied materials, due to their uses in several fields of application and whose selection is made according to the property required by each application.

In this context, the study of the physical properties of these materials is one of the most indispensable scientific challenges in order to match and use these Iron Sulphides for the right applications. Among the minerals of the Iron-Sulfur system, we have chosen to focus on this study, two of them in particular, they are Pyrrhotite and Greigite.

This work concerns the theoretical study of structural, electronic and magnetic properties in the ground state using the Ab-initio method based on the Density Functional Theory (DFT). Also, we used statistical methods, such as the Mean Field Approximation (MFA) and Monte Carlo Simulation (MCS), within the framework of the three-dimensional Ising model, in order to develop a detailed theoretical knowledge of the physical behavior of these compounds.

Keywords: Pyrrhotite, Greigite, Density Functional Theory, Mean Field Approximation, Monte Carlo Simulation, Ising model

Liste des Publications

- [1] **S. Benyoussef**, Y. El Amraoui, H. Ez-Zahraouy, D. Mezzane, Z. Kutnjak, I.A. Luk'yanchuk, M.E. Marssi, Mean field theory and Monte Carlo simulation of phase transitions and magnetic properties of a tridimensional Fe₇S₈ compound, Phys. Scr. 95 (2020) 045803. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab5e03>.
- [2] **S. Benyoussef**, R. Essajai, Y. El Amraoui, H. Ez-Zahraouy, Ab-initio calculations combined with Monte Carlo simulation of the physical properties of Fe₃S₄ compound, Chemical Physics. 548 (2021) 111233. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111233>.
- [3] A.E. Madani, O. Daoudi, **S. Benyoussef**, A. Qachaou, M. Fahoume, M. Lharch, Experimental and Ab Initio Investigation of the Physical Properties of PbS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD), Braz J Phys. 51 (2021) 1166–1174. <https://doi.org/10.1007/s13538-021-00907-6>.
- [4] O. Aziz, R. Essajai, **S. Benyoussef**, M. Balli, O. Mounkachi, E. Salmani, M. Fahoume, H. Ez-Zahraouy, A. Mzerd, A numerical comparison of Gd, Pr_{0.65}Sr_{0.35}MnO₃ and single LaFeCoSi for use in a water-based AMR refrigeration cycle, Physica B: Condensed Matter (2021).
- [5] R. Essajai, S. Amri, O. Aziz, **S. Benyoussef**, W. Bazine, O. Mounkachi, E. Salmani, M. Fahoume, H. Ez-Zahraouy, A. Mzerd, N. Hassanain, Structural, electronic, magnetic properties and magnetocaloric effect of NdPd intermetallic compound for cryogenic cooling applications, Physica B: Condensed Matter (2021).
- [6] R. Essajai, **S. Benyoussef**, S. Amri, O. Mounkachi, E. Salmani, M. Fahoume, H. Ez-Zahraouy, A. Mzerd, Calculated properties of GdNi intermetallic compound for Magnetic Refrigeration based nitrogen liquefaction process: Insight into Ab-initio Computations and Monte Carlo Simulation, Magnetic Refrigeration (2021).

Liste des abréviations

MC	Microcristaux
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
LDA	Approximation de la densité locale
GGA	Approximation à gradient généralisé
KKR	Algorithme self-consistent de la méthode
CPA	Approximation du potentiel cohérent
SRP	Procaryotes réducteurs de sulfate dissimilateurs
SEM	Microscope électronique à balayage
SANS	Diffusion de neutrons aux petits angles
PTT	Thérapie photothermique
MHT	Hyperthermie magnétique
NP	Nanoparticules
MFA	Approximation du champ moyen
MCS	Simulation Monte Carlo
HF	Hartree-Fock
FPLO	Orbitale locale à potentiel complet
LCAO	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
LSDA	Approximation de la densité de spin locale
FP-LAPW	Ondes planes augmentées linéarisées
APW	Ondes planes augmentées

RNG	Générateurs de nombres pseudo-aléatoires
Fe	Fer
S	Soufre
T_c	Température de curie
T_{comp}	Température de compensation
MT	Muffin-tin
PVP	polyvinylpyrrolidone
UPS	Ultraviolet photoelectron spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Liste des figures

Figure 1-1 : Pyrrhotite, Sphalerite, Quartz Locality: Nikolaevskiy Mine, Dal'negorsk (Dalnegorsk; Tetyukhe; Tjetjuche; Tetjuche), Primorskiy Kray, Far-Eastern Region, Russia (Locality at mindat.org)

Figure 1-2 : Greigite : Matra Mine, Matra, Corte, Haute-Corse, Corsica, France (Locality at mindat.org)

Figure 1-3 : Photomicrographie en microscopie électronique à transmission

Figure 1-4 : Mode de formation des Sulfures de Fer par le procédé biologique

Figure 1-5 : Chemins réactionnels reliant les différents Sulfures de Fer

Figure 1-6 : Les voies menant directement à la formation de Pyrite ou d'autres Sulfures de Fer (Mackinawite et Greigite) dans le milieu sédimentaire.

Figure 1-7 : Modèles de structure cristalline de (a) Fe_3S_4 et (b) Fe_7S_8 .

Figure 1-8 : Diagramme de bande d'énergie pour la Pyrrhotite hexagonale : a) sulfure d'origine. b) Couche déficiente en Fe.

Figure 1-9 : Une représentation de la structure magnétique de Fe_7S_8 à 11 K.

Figure 2-1 : Une représentation schématique de diverses méthodes de calcul

Figure 2-2 : Diffusion par un seul site

Figure 2-3 : Electron en mouvement entre les atomes

Figure 2-4 : a) Schéma d'un exemple d'une configuration possible des atomes A et B dans un alliage désordonné, b) la configuration moyenne qui est la base de CPA, il est déterminé de façon auto-cohérente.

Figure 2-5 : La moyenne qui représente la matrice cohérente t , la probabilité d'occupation d'un site par A ou B est introduite comme une moyenne.

Figure 2-6 : Potentiel muffin –Tin

Figure 3-1: a) La géométrie de la structure cristalline de la Pyrrhotite Monoclinique Fe_7S_8 et b) la structure magnétique.

Figure 3-2: Les densités électroniques totales et partielles du composé Fe_7S_8 .

Figure 3-3-a: Le diagramme de phase du système de $\Delta_s = \Delta_\sigma = 1$ et $J_{\sigma-\sigma} = 1$.

Figure 3-3-b: diagramme de phase du système de $\Delta_s = -1, \Delta_\sigma = 1$ et $J_{\sigma-\sigma} = 1$.

Figure 3-4: Transition de diagramme de phase.

Figure 3-5: Les aimantations totales et sous-réseaux. **Figure 3-6:** Transition de diagramme de phase.

Figure 3-7: Les aimantations totales et sous-réseaux.

Figure 3-8: Aimantation totale de nos calculs.

Figure 3-9: a) Aimantations totales et sous-réseaux et b) susceptibilité magnétique totale pour $J_\perp = -2$.

Figure 3-10: a) Aimantations totales et sous-réseaux et b) susceptibilité magnétique totale pour $J_\perp = -3$.

Figure 3-11: a) Aimantations totales et sous-réseaux et b) susceptibilité magnétique totale pour $J_{S1-\sigma} = 0.1$ et $J_\perp = -2.7$.

Figure 3-12: a) Aimantations totales et sous-réseaux et b) susceptibilité magnétique totale pour $J_{S1-\sigma} = 0.7$ et $J_\perp = -2.7$.

Figure 3-13: a) Aimantations totales et sous-réseaux et b) susceptibilité magnétique totale pour $J_{S1-\sigma} = 1.2$ and $J_\perp = -2.7$.

Figure 3-14: a) Aimantations totales et sous-réseaux et b) susceptibilité magnétique totale pour $J_{S1-\sigma} = 1$ et $J_\perp = -3.5$.

Figure 3-15: Coupe transversale montrant l'interaction d'échange J_{AB} entre les éléments magnétiques Fe_A ($S_A=2$) et Fe_B ($S_B=2$ et $5/2$).

Figure 3-16: a) Courbe d'optimisation de la structure cristalline représentant l'énergie totale en fonction du volume de la cellule cristalline pour Fe_3S_4 . b) Structure cubique du composé Fe_3S_4 .

Figure 3-17: a) Densité totale et partielle d'états (DOS) b) DOS calculée pour les états Fe-d et des composants d-split (par exemple eg et t2g) pour le composé Fe_3S_4 en utilisant l'approche GGA+U.

Figure 3-18: Courbe de magnétisation totale pour $L = 8, 16$ et $L=24$.

Figure 3-19: Chaleur spécifique en fonction de la température pour $L = 8, 16$ et $L = 24$.

Figure 3-20: Susceptibilité magnétique totale en fonction de la température pour $L = 8, 16$ et $L = 24$.

Figure 3-21: Variation log-log des maxima de la susceptibilité en fonction de la taille du système $\log L$.

Figure 3-22: Variation log-log des maxima de la chaleur spécifique en fonction de la taille du système de $\log L$.

Figure 3-23: Les températures de transition des maxima de $\frac{d(\ln\langle M_T \rangle)}{d(\frac{1}{k_B T})}$ en fonction de $L^{-\frac{1}{v}}$.

Figure 3-24: Le comportement thermique de l'aimantation partielle et totale pour le champ cristallin $\Delta_a=2$ et $L=16$.

Figure 3-25: Le comportement thermique de l'aimantation partielle et totale pour le champ cristallin $\Delta_a=-2$ et $L=16$.

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Les sulfures de fer : structure cristallographique, stabilité et localisation

Tableau 1-2 : Formes et caractéristique des pyrrhotites les plus communes selon le rapport Fe:S

Tableau 3-1: Les distances des liaisons ioniques

Tableau 3-2: Les angles des liaisons ioniques

Tableau 3-3: Code de chaque configuration.

Tableau 3-4: Transitions de phase récapitulatives de la Figure 3-4.

Tableau 3-5: Les paramètres du réseau et les moments de spin du composé Fe_3S_4 théoriques et expérimentales

Table des Matières

REMERCIEMENTS	0
RÉSUMÉ	3
ABSTRACT	4
LISTE DES PUBLICATIONS	5
LISTE DES ABREVIATIONS	6
LISTE DES FIGURES	8
LISTE DES TABLEAUX.....	11
INTRODUCTION GENERALE.....	15
 CHAPITRE 1 : LES PRINCIPAUX MODES DE SYNTHÈSE ET LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SULFURES DE FER	 21
I. Introduction.....	21
II. Les différents types des Sulfures de Fer	21
1. Pyrrhotite	22
2. Greigite	23
III. Mode de formation naturelle et synthétique des Sulfures de Fer.....	25
1. Mode de formation naturelle	25
a. Procédé biologique	25
b. Activité hydrothermale	26
c. Chemins réactionnels	26
2. Principaux modes de synthèse en laboratoire	27
a. La technique du tube de silice auto-tamponnant pour Pyrrhotite (Fe_7S_8)	28
b. La synthèse solvothermique du nanomatériau de la Pyrrhotite (Fe_7S_8)	28
c. La méthode solvothermique en flacon pour synthétiser des microcristaux (MC) de Greigite Fe_3S_4 et la transformation en Pyrrhotite Fe_7S_8 en changeant les températures de réaction et les rapports Fer-Soufre	28
d. La méthode de synthèse hydrothermale de la Greigite (Fe_3S_4)	29
e. Formation biogénique des Sulfures de Fer	30
IV. Propriétés physiques expérimentales des Sulfures de Fer	31
1. Propriétés structurales.....	31
a. Techniques de mesures expérimentales	31
b. Les résultats de la caractérisation structurale	32
2. Propriétés électroniques	33
a. Techniques de mesures	33
b. Les résultats de la caractérisation électronique	34
3. Propriétés magnétiques	36
a. Techniques de mesures	36
b. Les résultats de la caractérisation magnétique	36
V. Domaines d'applications des sulfures de fer	39
1. Paléomagnétisme	39
2. L'utilisation des nanoparticules Fe_3S_4 pour le traitement de l'inflammation artérielle : Intégration de l'hyperthermie magnétique et du traitement photothermique	40

3. L'utilisation des Sulfures de Fer pour le traitement des eaux usées	40
4. La Greigite Fe_3S_4 comme nouveau matériau d'anode pour les batteries sodium-ion de hautes performances	41
VI. Motivation de cette étude	41
CHAPITRE 2 : METHODE THEORIQUE ET METHODES DE SIMULATIONS NUMERIQUES POUR L'ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DES SULFURES DE FER	44
I. Introduction.....	44
II. Méthode de calcul de la structure électronique.....	44
1. La théorie de Calcul Ab-initio.....	45
a. Equation de Schrödinger à un électron	45
b. Résolution de l'équation de Schrödinger	47
c. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	48
i. Formalisme de la DFT.....	48
ii. Les équations de Kohn et Sham.....	49
d. Traitement de l'échange et de la corrélation	50
i. L'approximation de la densité locale (LDA).....	51
ii. L'approximation à gradient généralisé (GGA)	52
iii. Le terme d'Hubbard (LDA+U), (GGA+U)	53
2. Méthodes de calcul	53
a. La méthode KKR-CPA	55
i. Introduction	55
ii. Principe de la méthode	55
iii. La diffusion dans un potentiel unique	56
iv. La diffusion multiple dans un potentiel sphérique.....	58
v. L'algorithme self-consistant de la méthode KKR.....	59
vi. L'approximation du potentiel cohérent (CPA)	60
b. La méthode FPLO.....	61
i. Introduction	61
ii. Principe de la méthode	62
3. La méthode FP- LAPW	65
a. Introduction	65
b. La méthode APW	66
c. Principe de la méthode FP-LAPW.....	69
d. Code Wien2k	70
III. Le modèle d'ising	70
IV. Approximation du champ moyen	74
V. La simulation Monte Carlo.....	77
1. Le concept de base de la méthode Monte Carlo : échantillonnage d'importance	78
2. Algorithme de métropolis	80
a. Les mesures	82
b. Détails pratiques et analyse des données	83
CHAPITRE 3 : L'ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSE Fe_7S_8 PAR LES METHODES: AB-INITIO, CHAMP MOYEN ET MONTE CARLO	86
I. Introduction.....	86
II. Modèle théorique et formalisme	88
1. Le calcul Ab-initio : étude de la densité d'état	88
2. L'Hamiltonien du système	90

III. Diagrammes de phases et état fondamental du système	92
IV. Résultats du champ moyen: les diagrammes de phases à température finie et les propriétés magnétiques.....	95
1. Cas où $\Delta s = \Delta \sigma = 1$, $J S_1 - \sigma = 1$ et $J \sigma - \sigma = 1$	95
2. Cas où $\Delta s = -1$, $\Delta \sigma = 1$, $J S_1 - \sigma = 1$ et $J \sigma - \sigma = 1$	97
V. La simulation de Monte Carlo	99
VI. Résultats de Monte Carlo : Propriétés magnétiques à température finie	100
1. Cas où $\Delta s = \Delta \sigma = 1$, $J S_1 - \sigma = 1$ et $J \sigma - \sigma = 1$	100
2. Cas où $\Delta s = -1$, $\Delta \sigma = 1$ et $J \sigma - \sigma = 1$	101
VII. Conclusion.....	103
CHAPITRE 4 : L'ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSE Fe_3S_4 PAR LES METHODES: AB-INITIO ET MONTE CARLO.....	106
I. Introduction.....	106
II. Modèle et formalisme	107
1. Détails de calcul:	107
2. Formalisme mathématique et simulations Monte Carlo	108
III. Résultats et discussion.....	110
IV. Conclusion	121
CONCLUSION GENERALE	122
RÉFÉRENCES	125

Introduction générale

Introduction générale

Les mouvements de fluides conducteurs dans l'intérieur profond de la Terre génèrent un champ géomagnétique dont la direction et l'intensité varient avec le temps. Ce champ permet au paléomagnétisme par l'étude des enregistrements d'anciens d'apporter des contributions fondamentales aux sciences de la Terre en permettant l'établissement et le perfectionnement continu de la tectonique des plaques mondiale, en fournissant l'échelle de temps de polarité géomagnétique pour l'analyse quantitative d'un large éventail.

D'autant plus qu'il est possible de démêler les variations de champ passées grâce aux minéraux magnétiques terrestres se trouvant dans les roches et les sédiments qui peuvent fossiliser un enregistrement de l'ancien champ magnétique et peuvent conserver des magnétisations stables sur des échelles de temps géologiques donnant ainsi une compréhension du champ magnétique terrestre et les processus de dynamo de la Terre profonde.

Parmi ces minéraux magnétiques, il y a les sulfures métalliques qui ont joué un rôle important dans la minéralogie et la géochimie depuis l'émergence de ces disciplines et ont acquis une importance encore plus grande dans les sciences minérales fondamentales et appliquées ces dernières années.

Pour les géosciences, il existe une liste des minéraux pertinents qui se chiffre à des milliers, et qui ont une grande importance pour les études magnétiques de la roche et de l'environnement magnétique à l'appui des études paléomagnétiques. Le fer est un élément constituant commun de la plupart d'entre eux sachant qu'il est le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre [5% en poids, après l'oxygène (47%), le silicium (28%) et l'aluminium (8%)] puisque les conditions sur Terre sont telles que le fer est presque toujours combiné avec d'autres éléments, comme le soufre et l'oxygène.

Cependant, très peu de minéraux naturels présentent les propriétés magnétiques qui intéressent le paléomagnétisme. Par conséquent, nous pouvons citer quelques sulfures de fer présentés dans le Tableau 1.

Nom et composition	Structure cristallographique, groupe d'espace et paramètres de maille	Stabilité; T° max. de stabilité	Localisation et abondance
Pyrite (FeS ₂)	Cubique Pa3; a=5,42Å	Stable 742°C	Roches ignées, sédimentaires (incluant les charbons), métamorphiques; mines. Sulfure de fer le plus abondant.
Marcasite (FeS ₂)	Orthorhombique Pnnm; a=4,44 Å, b=5,41 Å, c=3,38 Å	Métastable	Certains sédiments, dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite (~Fe ₇ S ₈)	Monoclinique F2/d; a=11,9 Å, b=6,86 Å, c=22,79 Å, β=90°26'	Stable (?) ~254°C	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite intermédiaire (Fe ₉ S ₁₀)	Hexagonale; a=6,88 Å, c=28,70 Å	Stable (?) ~100°C (?)	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite intermédiaire (Fe ₁₀ S ₁₁)	Orthorhombique Cmca ou C2Ca; a=6,89 Å, b=11,95 Å, c=63,18 Å	Stable (?) ~100°C (?)	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite intermédiaire (Fe ₁₁ S ₁₂)	Hexagonale a=6,89 Å, c=34,48 Å	Stable (?) ~100°C (?)	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Pyrrhotite (~Fe ₉ S ₁₀ -Fe ₁₁ S ₁₂)	Orthorhombique ou monoclinique; a=6,89 Å, b=11,95 Å, c variable	Stable (?) ~220°C (?)	Origine magmatique, roches mafiques et ultramafiques; dépôts hydrothermaux.
Greigite (Fe ₃ S ₄)	Cubique, de type spinelle inverse (?)Fd3m; a=9,88 Å	Métastable	Sédiments récents, dépôts hydrothermaux; rare à l'état naturel.
Smythite (~Fe ₉ S ₁₁ ?)	Pseudorhomboédrique ?; a=3,47 Å; c=34,4 Å	Stable (?) ~75°C	Roches magmatiques, dépôts hydrothermaux.
Troilite (FeS)	Hexagonale P6 ₂ c; a=5,97 Å, c=11,75 Å	Stable 138°C	Météorites et roches lunaires, rare sur terre mais trouvé néanmoins dans les roches ultramafiques.
Mackinawite (Fe _{1+x} S) (x=0,01-0,08)	Tétraédrique P4/nmm; a=3,60 Å, c=5,03 Å	Métastable	Sédiments récents; associée à d'autres sulfures de fer dans divers environnements.
Fe _{1+x} S cubique (x=0,03-0,10)	Cubique F4 ₃ m; a=5,42 Å	Métastable	Produit de synthèse jusqu'à présent; associé à d'autres sulfures.

Tableau 1-1 : Les sulfures de fer : structure cristallographique, stabilité et localisation [1]

Parmi ces sulfures de fer, il y a deux minéraux naturels qui sont importants pour le magnétisme environnemental et qui focaliseront notre attention dans cette étude : la Pyrrhotite et la Greigite.

La Pyrrhotite est une espèce minérale composée de sulfure de fer, d'une couleur jaune bronze qui noircit à l'air et cristallise en lamelles sous plusieurs formes. La plus courante étant Fe₇S₈, qui est monoclinique et ferrimagnétique, et Fe₉S₁₀, qui est hexagonale et antiferromagnétique [2]. D'autant plus que ce composé est un constituant mineur commun des substances ignées,

métamorphiques et sédimentaires des roches ainsi que des minerais sulfurés. Dans le district minier de Sudbury, au Canada, il se produit en association avec $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$ (Pentlandite), qui constitue la plus importante source de nickel au monde. Dans le nord-est de l'océan Pacifique, la pyrrhotite s'est avérée être le faciès des sulfures dominant dans les segments 139 et 169 de l'Ocean Drilling Program [3]. On la trouve également dans de nombreuses roches magmatiques et métamorphiques [4] dans les argiles [5] et dans les calcaires [6].

En outre, la Greigite (Fe_3S_4), est un minéral se présentant généralement sous la forme de très petits cristaux, de l'ordre du micro ou du millimètre. C'est un minéral de couleur rose pâle, noire sous forme de poudre finement divisée. Elle cristallise généralement sous forme de sphères octaédriques, plus rarement cubiques, à faces courbes enchevêtrées d'environ 0,5 mm, ainsi que sous forme de minuscules grains très fins.

Jusqu'à récemment, on pensait que la Greigite était plutôt rare dans la nature, mais elle est maintenant connue pour se produire largement dans de nombreux environnements sédimentaires. Par exemple, [7] l'a trouvée dans des échantillons de sédiments marins du Pliocène de Taïwan, des mesures de charbon du Miocène de la République tchèque, des sédiments marins du Crétacé d'Alaska et des sédiments lacustres du Mio-Pliocène de Californie. [8] décrit une variété de cas provenant de sites en Italie. La Greigite est particulièrement associée aux conditions anoxiques réductrices de sulfate dans lesquelles de nombreux sédiments lacustres et marins se forment. Elle se présente également sous forme de magnétosomes provenant de bactéries magnéto-tactiques vivant dans des habitats riches en soufre [9]. Par ailleurs, l'importance enviro-magnétique des sulfures de fer est discutée en détail dans l'étude [10].

Au cours des vingt dernières années, la Greigite (Fe_3S_4) est considérée comme un minéral de sulfure de fer magnétique authigène qui a été de plus en plus identifiée dans les systèmes sédimentaires marins et lacustres sulfato-réducteurs. Sa présence peut affecter de manière significative les enregistrements magnétiques paléomagnétiques et environnementaux.

Toutefois, comprendre les caractéristiques d'enregistrement de tout minéral magnétique nécessite la connaissance de ses propriétés magnétiques fondamentales soient connues. Malgré plusieurs travaux théoriques et expérimentaux sur la Fe_7S_8 et la Fe_3S_4 , contrairement à la Magnétite (Fe_3O_4) et à d'autres minéraux magnétiques terrestres courants, les propriétés magnétiques fondamentales de ces deux composés restent mal connues.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physiques de la Pyrrhotite ainsi que de la Greigite en utilisant des méthodes de calculs théoriques. Cette étude constitue également une approche différente des études réalisées précédemment et viendra donc compléter les études expérimentales et théoriques précédentes afin d'apporter un complément d'informations sur leurs propriétés physiques.

Pour ce faire, il a été nécessaire dans un premier temps de décrire les sulfures de fer d'une façon générale à partir de quelques données bibliographiques. Nous indiquons la provenance des matériaux naturels ainsi que les techniques de formation dans les laboratoires. Nous présenterons également les propriétés physiques de chaque composé obtenues à partir des mesures expérimentales ainsi que leurs utilisations dans différents domaines d'application.

Dans un deuxième temps, nous décrirons chaque méthode théorique de calcul utilisé (DFT, MFA, et MCS) dans cette étude. Nous allons également décrire le modèle d'Ising utilisé, et nous présenterons par la suite les équations de base qui nous permettront de décrire les propriétés physiques des matériaux.

Dans le troisième et quatrième chapitre, nous nous focaliserons sur l'étude théorique faites par les méthodes citées dans le chapitre 2. D'abord, nous déterminerons le modèle à partir des propriétés structurales et électroniques pour chaque composé et nous étudierons par la suite les diagrammes de phase et les propriétés magnétiques en utilisant la MFA la MCS dans le cadre du modèle d'Ising. Les exposants critiques seront également calculés. Ainsi, les résultats obtenus seront validés et discutés selon les résultats expérimentaux et théoriques déjà disponible dans la littérature.

Finalement, nous terminerons cette thèse par une conclusion générale.

**Chapitre 1 : Les principaux modes
de synthèse et les propriétés
physiques des Sulfures de Fer**

Chapitre 1 : Les principaux modes de synthèse et les propriétés physiques des Sulfures de Fer

I. Introduction

Les sulfures de fer constituent un groupe majeur de minéraux qui généralement sont trouvés dans des milieux variés comme les sédiments marins, les roches volcaniques, les mines et les sols argileux. Etant composés de fer et de soufre, les éléments les plus abondants de l'écorce terrestre, les sulfures de fer jouent alors un rôle important dans plusieurs domaines.

Au cours de ces dernières années, l'intérêt pour les sulfures de fer s'est accru, en raison des interactions qu'ils développent avec des polluants organiques ou inorganiques, pouvant ainsi atténuer leurs effets nocifs sur l'environnements [11,12].

De plus, les sulfures de fer ont fait l'objet d'une étude intensive aux températures élevées (supérieures à 250°C) comme la Pyrite (FeS_2) et la Pyrrhotite (Fe_7S_8) qui forment un système relativement simple. Egalement, aux températures plus basses (inférieures à 250°C), les sulfures de fer constituent un groupe diversifié avec des combinaisons variées de fer et de soufre, conduisant ainsi à un ensemble plus complexe et beaucoup moins décrit. En plus de la Greigite (Fe_3S_4), on peut citer par exemple la Pyrite (FeS), Marcasite (FeS_2) ou encore la Smythite (Fe_9S_{11}) [13].

II. Les différents types des Sulfures de Fer :

Les sulfures de fer sont les matières premières de la plupart des approvisionnements mondiaux et peuvent donc être considérés comme le groupe le plus important de minerais. Bien qu'il existe plusieurs centaines de minéraux sulfurés connus, seule une demi-douzaine d'entre eux sont suffisamment abondants pour être considérés comme des « minéraux formant des roches » (Pyrite, Pyrrhotite, Galène, Sphalérite, Chalcopryrite et Greigite) [14]. Ceux-ci se produisent principalement comme minéraux dans certains types de roches majeures. Il est également important de noter que les éléments synthétiques de certains minéraux sulfurés intéressent les physiciens et les spécialistes des matériaux en raison de leurs propriétés (électriques, magnétiques, optiques) ainsi que de leurs utilisations dans divers dispositifs électroniques ou optoélectroniques. Récemment, cet intérêt a été dirigé vers l'utilisation dans des dispositifs de couches minces de sulfure métallique et de nanoparticules de sulfure.

1. Pyrrhotite :

La Pyrrhotite est une espèce minérale composée de sulfure de fer, dont la couleur est jaune bronze qui noircit à l'air et cristallise en lamelles sous plusieurs formes (voir Figure 1-1). Elle appartient à un groupe de mono sulfure de fer non stœchiométrique en raison d'une carence en fer dans le réseau cristallin [15,16], avec diverses compositions chimiques (Fe_{1-x}S , $x = 0 - 0,125$) et dont la structure cristallographique est basée sur celle de la nickéline (NiAs , chef de file d'un groupe de minéraux iso-structuraux [17]).



Figure 1-1 : Pyrrhotite, Sphalerite, Quartz Locality: Nikolaevskiy Mine, Dal'negorsk (Dalnegorsk; Tetyukhe; Tjetjuche; Tetjuche), Primorskiy Kray, Far-Eastern Region, Russia (Locality at mindat.org)

Dans la littérature, trois structures de Pyrrhotite sont connues [18]. Notamment, la forme stœchiométrique FeS connue sous le nom de Troilite, la Pyrrhotite magnétique, Fe_7S_8 , identifiée 4C Pyrrhotite [19] et la Pyrrhotite non magnétique, généralement identifiée NC Pyrrhotite où N est compris entre 5 et 11. La NC Pyrrhotite comprend par ordre décroissant de déficience en fer, les Pyrrhotites de composition Fe_9S_{10} , $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ et $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$. Plusieurs noms sont donnés à la Pyrrhotite selon le rapport Fer/Soufre du minéral et le Tableau 1-2 présente le nom attribué aux formes les plus communes.

Les formes cristallines de la Pyrrhotite les plus riches en Fer présentent une structure hexagonale (Fe_9S_{10} et $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$) ou orthorhombique (FeS) tandis que celles dont la teneur en Fer est plus faible présentent une symétrie monoclinique (Fe_7S_8). Le teneur en Fer de la Pyrrhotite hexagonale se situe entre 47,4% et 48,3% (sur une base molaire) alors que celle de

la Pyrrhotite monoclinique se situe entre 46,5% et 46,8% [20]. La Pyrrhotite monoclinique est ferromagnétique à température ambiante [2] alors que les autres formes ne le sont pas.

Dans l'étude [21], la Pyrrhotite monoclinique a une susceptibilité magnétique d'environ 13,1 e.m.u./g comparée à une susceptibilité de 10^{-5} e.m.u./g pour la Pyrrhotite hexagonale. La plupart des dépôts de Pyrrhotite contiennent une combinaison des différents types présentés dans le Tableau 1-2 (normalement avec une texture d'intercroissances de Pyrrhotite monoclinique (4C) et hexagonale (NC) surtout, rarement en présence de Pyrrhotite orthorhombique (Troilite).

Type	Composition chimique	Structure cristalline	Fe : S	Non commun
4C	Fe_7S_8	Monoclinique	0,875	Magnétique
NC	Fe_9S_{10}	Hexagonale	0,900	Non magnétique
	$\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$	Hexagonale ou Orthorhombique	0,900	Non magnétique
	$\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$	Hexagonale ou Monoclinique	0,917	Non magnétique
Troilite	FeS	Orthorhombique	1	Non magnétique

Tableau 1-2 : Formes et caractéristiques des Pyrrhotites les plus communes selon le rapport Fe:S

La Pyrrhotite est largement présente dans les roches hydrothermales, ignées, métamorphiques et extraterrestres [22] et a été considérée comme rare dans les sédiments en raison de son instabilité lors du transport dans des environnements oxydants, et jusqu'à présent elle ne reçoit pas beaucoup d'attention. Récemment, la Pyrrhotite a été signalée de plus en plus dans les sédiments marins sulfidiques et méthaniques et peut être dérivée soit de l'érosion des roches contenant de la Pyrrhotite sur terre, suivie d'un transport et d'un dépôt rapides [23], soit d'une formation lors de la diagenèse des sédiments [24], généralement dans les marges continentales extracôtières ou dans les zones d'hydrates de gaz. Les deux types de sources peuvent être distinguées dans la mesure où le premier a des textures détritiques, tandis que le second se forme généralement sous forme de plaques imbriquées dans des nodules [23].

2. Greigite :

La Greigite (Fe_3S_4), est un minéral se présentant généralement sous la forme de très petits cristaux, de l'ordre du micro ou du millimètre. C'est un minéral de couleur rose pâle, noire sous forme de poudre finement divisée (voir Figure 1-2). Elle cristallise généralement sous

forme de sphères octaédriques, plus rarement cubiques, à faces courbes enchevêtrées d'environ 0,5 mm, ainsi que sous forme de minuscules grains très fins. Le composé a également une structure spinelle inverse cubique.

Jusqu'à récemment, on pensait que la Greigite était plutôt rare dans la nature, mais il est maintenant connu pour se produire largement dans de nombreux environnements sédimentaires et elle se forme soit par biominéralisation bactérienne, soit en tant que produit authigénique lors de la diagenèse sulfidique ou méthanique dans les sédiments marins ou lacustres ou en milieu hydrothermal à des températures allant jusqu'à 180 ° C [7].



Figure 1-2 : Greigite : Matra Mine, Matra, Corte, Haute-Corse, Corsica, France (Locality at mindat.org)

Dans l'étude [7], elle a été trouvée dans des échantillons de sédiments marins du Plio-Pliocène de Taïwan, des échantillons de charbon du Miocène de la République tchèque, des sédiments marins du Crétacé d'Alaska et des sédiments lacustres du Mio-Pliocène de Californie. Dans également dans l'article [8], une variété de cas provenant de sites en Italie a été décrite. La Greigite est particulièrement associée aux conditions anoxiques réductrices de sulfate dans lesquelles de nombreux sédiments lacustres et marins se forment, où il représente une étape intermédiaire dans la voie chimique menant à la Pyrite. Elle se présente également sous forme de magnétosomes provenant de bactéries magnéto-tactiques vivant dans des habitats riches en Soufre [9].

En effet, la Greigite pousse dans des environnements sédimentaires anoxiques qui favorisent la réduction active des sulfates bactériens. Le sulfure dissous se forme dans les eaux interstitielles (ou dans une colonne d'eau anoxique), qui réagit ensuite avec les minéraux

détritiques contenant du Fer, provoquant leur dissolution progressive, entraînant la formation authigénique de Pyrite (FeS_2). La Pyrite est le produit final des réactions de sulfuration, la Greigite se formant comme précurseur de la Pyrite. La Greigite peut survivre dans les sédiments pendant de longues périodes de temps géologique [15].

III. Mode de formation naturelle et synthétique des Sulfures de Fer

1. Mode de formation naturelle :

Les sulfures de fer sont généralement situés dans les filons hydrothermaux anciens ou au sein de dépôts sédimentaires plus récents. On les trouve parfois en association à diverses roches ou à d'autres sulfures de fer. Les principaux modes de formation sont rappelés dans cette partie ainsi que les relations existant entre les différents sulfures de fer.

a. Procédé biologique :

Dans les sédiments marins (sédiments récents) où l'oxygène est exclu, la formation par voie biologique des sulfures de fer s'explique par la présence en quantité non négligeable d'ions sulfate, d'oxydes de fer et de bactéries (*desulphovibrio desulphuricans*) (voir Figure 1-3).

*La BACTÉRIE **Acidithiobacillus ferrooxidans***

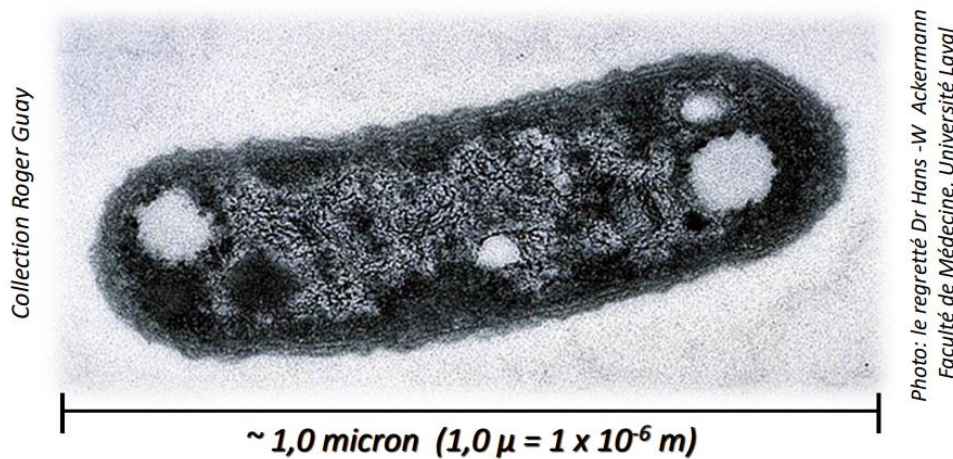


Figure 1-3 : Photomicrographie en microscopie électronique à transmission

Les bactéries réduisent les ions sulfate en sulfure d'hydrogène et en soufre élémentaire, réduction couplée à l'oxydation de matière organique de faible poids moléculaire (lactate, acétate ...) [9]. Dans ces conditions anoxiques, le Fe^{3+} des oxydes de fer présents est également réduit en Fe^{2+} . La réaction entre le Fe^{2+} ainsi libéré et le S^{2-} conduit à la formation des sulfures de fer et notamment des mono-sulfures de fer parmi lesquels on peut citer la

Mackinawite. Comme les sulfates sont généralement disponibles en quantité suffisante dans ces environnements, le facteur limitant la production de S^{2-} est la quantité de matière organique et de Fe^{2+} . La Figure 1-4 présente un schéma proposé par [25] pour illustrer la formation des sulfures de fer par procédé biologique.

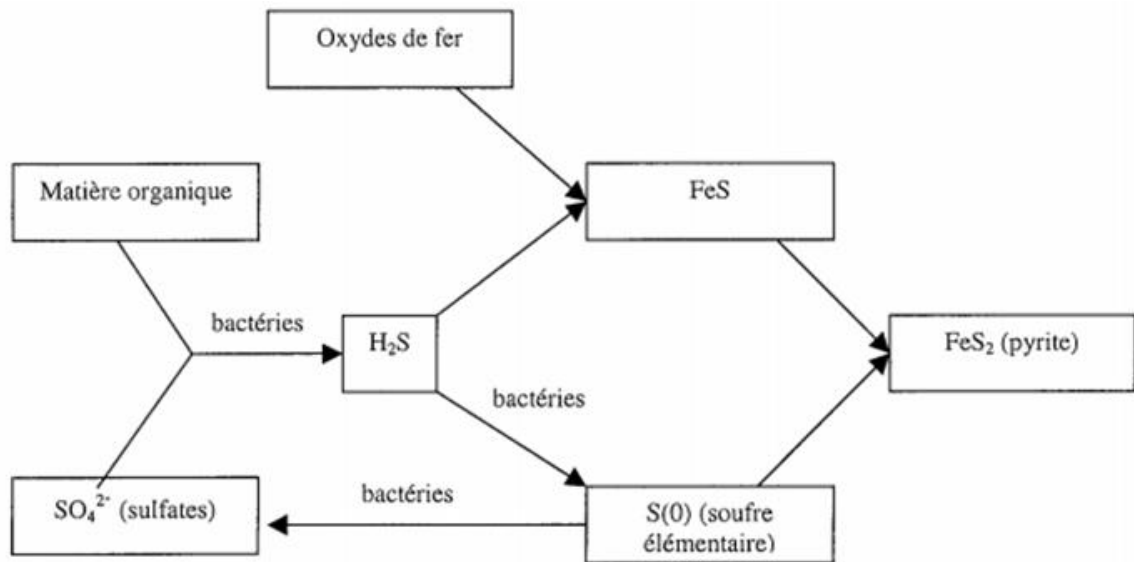


Figure 1-4 : Mode de formation des sulfures de fer par le procédé biologique

b. Activité hydrothermale :

La deuxième voie de formation (dépôts hydrothermaux) a lieu au niveau des failles océaniques où des sources chaudes actives ont été découvertes. Ces fluides, dont les températures sont supérieures à 350°C, entrent en contact avec la lave et le magma basaltiques se trouvant dans les failles océaniques; ces roches sont alors dissoutes dans les fluides hydrothermaux dont l'expulsion dans l'océan entraîne la précipitation directe de sulfures de fer [13].

c. Chemins réactionnels :

De nombreuses études ont été consacrées aux mécanismes de formation de la Mackinawite et de façon plus générale, des sulfures de fer, mettant en avant les liens existant entre les différents composés. La Figure 1-5, établie à partir de l'ensemble des données de la littérature, résume les schémas réactionnels proposés et illustre les liens existant entre les différents sulfures de fer [9,13].

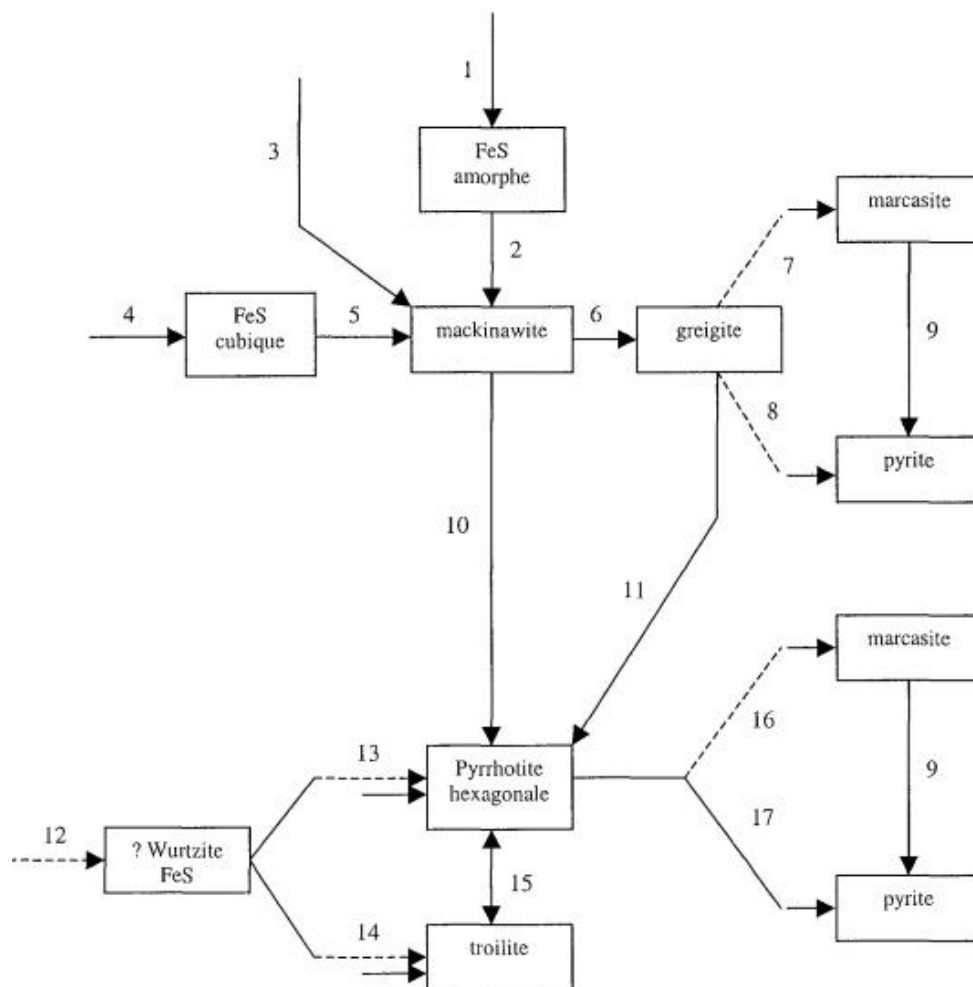


Figure 1-5 : Chemins réactionnels reliant les différents sulfures de fer, d'après [13].

Quel que soit le mode de formation des sulfures de fer c'est-à-dire par voie hydrothermale ou bactérienne, il apparaît que le premier sulfure de fer formé par réaction entre du fer et du soufre est en général la Mackinawite avec pour précurseur un composé amorphe de formule FeS ou FeS cubique et que la Pyrite est le produit final des réactions impliquant ce monosulfure ainsi que la Greigite, la Marcasite et la Pyrrhotite. Néanmoins, le détail des chemins réactionnels est encore le sujet de nombreuses controverses et la difficulté provenant notamment du caractère métastable de certains sulfures de fer.

2. Principaux modes de synthèse en laboratoire :

Dans cette partie, nous avons décrit les différents modes de synthèse qui ont été précédemment utilisés dans des laboratoires pour l'élaboration des sulfures de Fer.

a. La technique du tube de silice auto-tamponnant pour Pyrrhotite (Fe_7S_8) :

La Pyrrhotite monoclinique a été synthétisée en utilisant la technique du tube de silice auto-tamponnant. Une revue des techniques de la synthèse des sulfures de fer a été donnée par le chercheur Scott en 1974 où le Fer et la poudre de Soufre de pureté 99,9 et 99,999% respectivement (Aldrich Chemical Company, Inc.) dans la proportion appropriée à Fe : S, ont été soigneusement mélangés dans un mortier en agate. La poudre homogène a été pressée en granulés à l'aide d'une presse mécanique, scellés sous vide tubes de silice à paroi épaisse de diamètre intérieur 6 mm et de paroi épaisseur 3 mm. Un tube à paroi épaisse est nécessaire pour résister à la pression de vapeur élevée du Soufre. Ensuite, les capsules étaient chauffées à 500 °C pendant 24 heures. Le matériau ayant réagi a été broyé en poudre fine dans un broyeur, réprimé en granulés et recuit dans des tubes en pyrex à paroi épaisse sous vide scellés (Épaisseur de paroi 2 mm) pendant 36 h à 200 °C. Le matériau résultant a été broyé en une poudre fine et stocké dans un dessiccateur.

b. La synthèse solvothermique du nanomatériau de la Pyrrhotite (Fe_7S_8) :

La synthèse solvothermique du nanomatériau de Pyrrhotite (Fe_7S_8) a été réalisée en utilisant une méthode de synthèse similaire à l'article de référence [26]. En effet, la synthèse du nanomatériau Fe_7S_8 a été réalisée en utilisant 30 mmol de chlorure de fer (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics) et 60 mmol de thiourée (Acros Organics) dissous dans un mélange de 60 ml d'éthylène glycol (Acros Organics) et 20 ml de Eau millipore. La solution résultante a été ajoutée à des autoclaves revêtus de Téflon à environ 80% de la capacité volumique totale. Les autoclaves ont été scellés, placés dans un four et mis à réagir à 180 °C pendant 1 h. A la suite de la réaction, les autoclaves ont été refroidis naturellement à température ambiante et filtrés en utilisant un entonnoir Büchner. Le nanomatériau filtré a ensuite été lavé avec de l'acétone et du méthanol pour éliminer tous les contaminants et les sous-produits formés pendant la réaction.

c. La méthode solvothermique en flacon pour synthétiser des microcristaux (MC) de Greigite Fe_3S_4 et la transformation en Pyrrhotite Fe_7S_8 en changeant les températures de réaction et les rapports Fer-Soufre :

Dans une synthèse de la Greigite Fe_3S_4 , 1 mmol ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 3 mmol d'élément Soufre et 10 ml d'oléylamine (OLA) ont été ajoutés dans un ballon à trois cols de 50 ml. Après cela, le mélange a été rapidement chauffé jusqu'à 260 °C et maintenu pendant 1h sous agitation magnétique. Ensuite, les produits solides noirs résultants ont été recueillis par une

centrifugation, lavés avec de l'éthanol plusieurs fois pour éliminer les tensioactifs en excès, et séchés naturellement avant une caractérisation supplémentaire.

Lorsque la température de réaction a été chauffée jusqu'à 200 °C, le produit tel qu'obtenu était un composé organique Fe-S. Ensuite, la température de réaction a été augmentée à 230 °C indiquant que les échantillons étaient mélangés avec Fe₃S₄ et le composé organique Fe-S. Il a indiqué que les MC Fe₃S₄ avaient commencé à se former, mais il ne peut pas se transformer complètement en cristaux Fe₃S₄ à basse température sans assez d'énergie. Lorsque la température de réaction a été augmentée à 260 °C, les échantillons peuvent être identifiés comme étant de la Greigite Fe₃S₄ et le produit était pur. Il a été également montré qu'à cette température il y avait suffisamment d'énergie pour le transformer complètement en cristaux de Fe₃S₄. L'étape suivante consiste à augmenter la température de réaction à 290 °C et 320 °C, les échantillons obtenus ont été identifiés comme étant la Greigite Fe₃S₄ et la Pyrrhotite-3T Fe₇S₈. Finalement, lorsque la température de réaction a été augmentée à 340 °C, les cristaux en résultant sont identifiés comme étant de la Pyrrhotite-3T Fe₇S₈ pure, qui était due à l'évaporation et la réduction de la source de Soufre de plus en plus rapidement avec l'augmentation de la température.

d. La méthode de synthèse hydrothermale de la Greigite (Fe₃S₄) :

Dans le travail [27], la Greigite a été synthétisée suivant la méthode hydrothermale où le FeCl₃·6H₂O (Sigma-Aldrich, >98 %, 1,0812 g) et la thiourée (Alfa Aesar, >99 %, 0,609 g) ont été dissous dans des solvants mixtes de 40 ml d'éthylène glycol (EG, VWR, qualité réactif, >99 %) + 20 ml H₂O. La solution a été versée dans un autoclave (200 ml d'autoclave en acier inoxydable revêtu de Teflon, Parr) et placée dans un four électrique à 180°C pendant une durée variable de (6, 12, 18 ou 24 heures). La poudre noire formée a été filtrée et lavée plusieurs fois en utilisant de l'eau et de l'éthanol et transportée dans une étuve à vide pour sécher à 60°C pendant 2-3 heures. Cette synthèse a ensuite été modifiée pour inclure le fait de laisser la solution reposer sous Ar dans un bécher avant de la verser dans l'autoclave pour empêcher la formation de Magnétite (Fe₃O₄).

La procédure ci-dessus a ensuite été utilisée avec l'ajout de polyvinylpyrrolidone (PVP) (Sigma Aldrich, PM = 55000, 2,5 g) lors de la dissolution des réactifs dans EG et H₂O. La procédure hydrothermale assistée par PVP a été effectuée pendant 18 heures. La solution résultante était d'un noir de jais et des poudres noires ont été obtenues par filtration et la

centrifugation de la solution. De l'éthanol a été ajouté à la solution qui a ensuite été centrifugée à 15 000 tr/min pendant environ 5 minutes.

Cette méthode a réussi à produire une microstructure très uniforme de plaques de taille nanométrique, bien qu'elle n'ait pas réussi à produire une concentration mesurable de Greigite.

e. Formation biogénique des Sulfures de Fer :

Les minéraux sulfurés peuvent également se former grâce aux activités d'un groupe de bactéries connues sous le nom de procaryotes réducteurs de sulfate dissimileurs (SRP) [28]. Le SRP se produit dans des environnements anaérobies qui comprennent des lacs, des marécages, des sols et des sédiments marins. Dans le cadre de leurs processus métaboliques, ces organismes réduisent les ions sulfate en sulfure qui peuvent réagir avec tous les ions métalliques dissous disponibles pour former des sulfures hautement insolubles. D'autres organismes peuvent contribuer à ces processus par la réduction microbienne des métaux, en particulier du Fer. Les minéraux de sulfure de fer générés de cette manière sont omniprésents dans les sédiments anoxiques (en particulier marins) modernes, et les voies menant à leur formation sont illustrées dans la Figure 1-6.

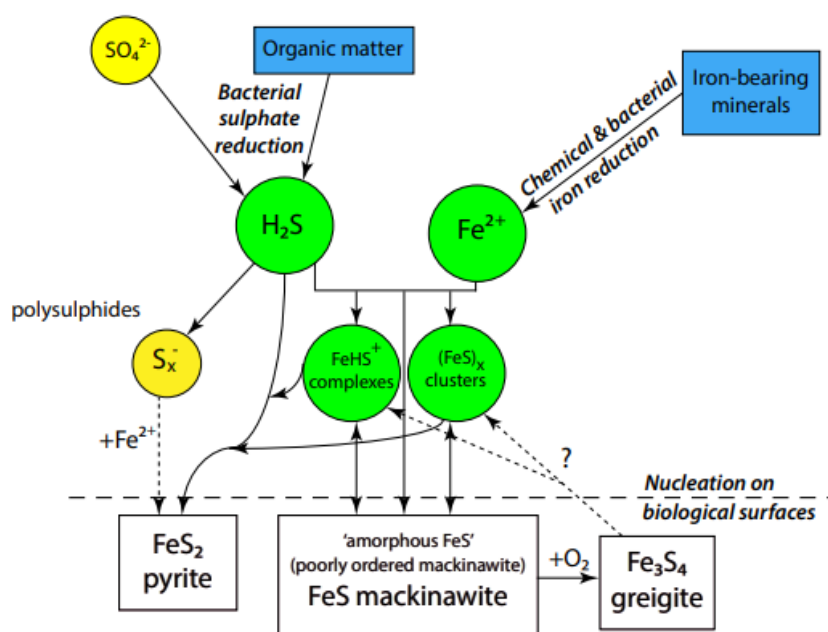
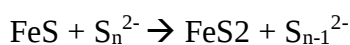


Figure 1-6 : Les voies menant directement à la formation de Pyrite ou d'autres sulfures de fer (Mackinawite et Greigite) dans le milieu sédimentaire. Informations de [9,25,29].

Lorsque le sulfure produit par le SRP réagit avec le Fe^{2+} , un précipité noir de très fines particules se forme à partir de la Mackinawite (FeS) ou un mélange de Mackinawite et de Greigite (Fe_3S_4).

Ces minéraux de fer sont métastables et, avec le temps, se transforment en Pyrite. Il y a trois voies possibles pour cette transformation qui ont été suggérées (Figure 1-6) :

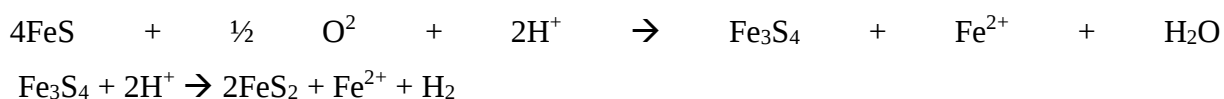
(1) Oxydation du FeS par un polysulfure.



(2) Oxydation FeS par H₂S



(3) Conversion via une phase greigite



Les « nanoparticules » de sulfure de fer (FeS) produites à l'aide de SRP ont une taille primaire de 1 à 2 nm ; cependant, ils ne sont pas stables et se transforment en nanotiges hautement cristallines avec la structure de la Mackinawite en 48 heures.

IV. Propriétés physiques expérimentales des Sulfures de Fer :

Les sulfures de fer comme la Greigite et la Pyrrhotite sont de loin les minéraux sulfurés les plus courants et sont communément associés aux minerais économiques. Les propriétés de ces minéraux sont donc d'une grande importance pour l'exploration de ces composés conformément à l'application adéquate pour chacun d'entre eux. Un examen utile de la structure et des propriétés de certains sulfures de fer et de leur pertinence pour les applications géologiques et industrielles a été publié par [20]. D'autres recherches utiles ont été fournies par les références [16,19]. Egalement, la compréhension de leurs propriétés physiques est importante dans le paléomagnétisme, le magnétisme des roches et le magnétisme environnemental ainsi que d'autres applications. Dans cette partie, certaines propriétés physiques des sulfures de fer seront brièvement mentionnées.

1. Propriétés structurales

Dans ce premier paragraphe, nous allons présenter les propriétés structurales des sulfures de fer obtenues par différentes techniques de mesure et faites sur des matériaux naturels et synthétisés.

a. Techniques de mesures expérimentales :

De nombreux cristaux de Pyrrhotite monoclinique Fe₇S₈ et de la Greigite Fe₃S₄ provenant de diverses localités ont été examinés par la méthode du monocristal aux rayons X afin de trouver des monocristaux pour la détermination de leurs structures [30–33]. La structure a été

déterminée et affinée également par la méthode des moindres carrés à matrice complète, en utilisant le programme LALS (Gantzel, Sparks & Trueblood, Université de Californie à Los Angeles) [18]. De même, les morphologies de surface des cristaux ont été observées au microscope électronique à balayage (SEM) [34].

b. Les résultats de la caractérisation structurale :

La structure cristalline de la pyrrhotite monoclinique de type 4C (Fe_7S_8) a été caractérisée dans l'étude [30] et les dimensions trouvées sont : $a = 11,902 \pm 0,008$, $b = 6\,859 \pm 0,005$, $c = 22,787 \pm 0,010$ Å et $\beta = 90^\circ 26' \pm 3'$. La structure proposée par [35], confirme la disposition ordonnée des positions vacantes pour les atomes de Fer, et donne des décalages des atomes de Fer et de Soufre à partir des positions atomiques dans la structure idéale de type NiAs. Tous les atomes de Fer se trouvent entre six atomes de Soufre avec des arrangements octaédriques et aussi entre quelques atomes de Fer qui doivent être considérés comme les plus proches voisins en raison des courtes distances Fe-Fe. Les longueurs moyennes des liaisons Fe-S dans les quatre octaèdres FeS_6 sont de 2,446, 2,456, 2,449 et 2,444 Å, et les distances Fe-Fe sont de 2,868, 2,911 et 2,956 Å le long de l'axe c. Dans la couche de Fer normale à l'axe c, l'une des distances Fe-Fe est de 2,944 Å, alors que les autres sont supérieures à 3,1 Å. Le groupe de sept atomes de Fer le long de l'axe c peut être considéré comme une unité collective dans la Pyrrhotite de type 4C comme le groupe triangulaire dans la structure troilite. Chaque groupe de Fer est relié à deux autres par les courtes liaisons Fe-Fe dans les couches de Fer basales. Les arrangements atomiques autour des positions vacantes pour les atomes de Fer montrent une légère diminution de l'espace vacant par rapport à l'espace autour des atomes de Fer.

La phase cubique de Fe_3S_4 a été obtenue en [34] (type Greigite, groupe d'espace : $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), et les constantes de réseau calculées sont $a = 9,851$ Å et $a = 9,854$ Å respectivement ainsi que les distances inter-planaires observées sont de 0,57 nm attribué à la facette (111) et 0,25 nm attribuable à la facette (400). De plus, la phase monoclinique de Fe_7S_8 a été observée (type Pyrrhotite, groupe d'espace : A2/a), et les paramètres de maille calculés sont : $a = 13,04$ Å, $b = 6,88$ Å, $c = 11,94$ Å ainsi qu'une forme hexagonale et une morphologie en forme de plaque interconnectée a été montrée. La distance plane des cristaux de 0,26 nm et 0,30 nm peut être attribuée aux facettes (004) et (122) (voir Figure 1-7).

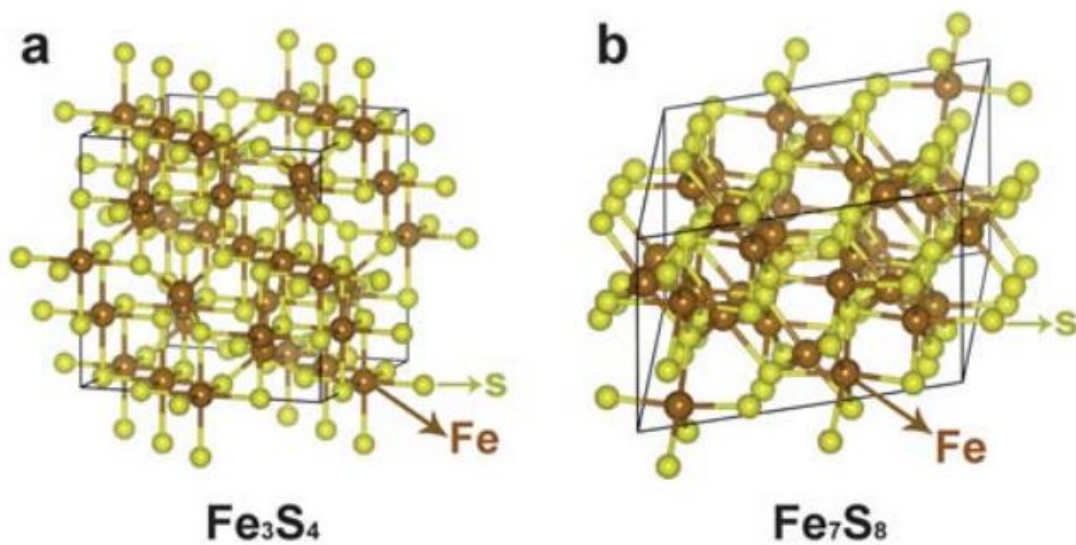


Figure 1-7 : Modèles de structure cristalline de (a) Fe_3S_4 et (b) Fe_7S_8 [34] .

Dans l'étude [36], le matériau synthétisé se compose de deux phases : Fe_7S_8 (Pyrrhotite) et Fe_3S_4 (Greigite). Il a été déterminé également que la majorité du matériau était du Fe_3S_4 , qui représentait environ 90% du matériau et les 10% restants étaient constitués de la Pyrrhotite Fe_7S_8 se trouvant dans un cristal monoclinique avec un groupe spatial C2/c . Les paramètres de réseau raffinés suivants: $a = 12,00185 \text{ \AA}$, $b = 6,88428 \text{ \AA}$, $c = 13,18790 \text{ \AA}$, avec $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 119,419^\circ$, qui correspondaient aux valeurs trouvées dans la littérature [30,37]. D'autre part, le Fe_3S_4 est un cristal cubique avec un groupe spatial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ et les paramètres de réseau ont été affinés à $a = b = c = 9,96841 \text{ \AA}$ avec $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, ce qui concorde également avec les données cristallographiques de la littérature [15].

2. Propriétés électroniques :

Dans ce paragraphe, la discussion sera portée sur les propriétés électroniques des sulfures de fer qui ont été obtenus par différents techniques de mesure et faites sur des matériaux naturels et synthétisés.

a. Techniques de mesures :

Pour la mesure des propriétés électroniques plusieurs études ont été effectuées, en premier l'étude [38], où les mesures ont été effectuées sur un échantillon rectangulaire à l'aide d'un système commercial de mesure des propriétés physiques (PPMS) de Quantum Design et d'un multimètre Agilent 3458a. Egalement, les mesures de spectroscopie Mössbauer, sur les nanoparticules Fe_3S_4 synthétisées, révèlent que les propriétés électroniques dépendent

fortement de la taille des particules et des conditions de préparation des échantillons [39]. Dans le travail [40], la structure électronique de la couche déficiente en fer de la Pyrrhotite a été étudiée avec des techniques spectroscopiques, en particulier avec la spectroscopie des rayons X mous appliquée à ce matériau pour la première fois, en utilisant des calculs de chimie quantique disponibles et des travaux expérimentaux pour la Pyrrhotite ainsi que pour la Troilite (FeS) et la Pyrite (FeS_2). L'effet de la pression sur les propriétés électroniques de Fe_7S_8 synthétiques a été étudié en utilisant ^{57}Fe Mössbauer et des mesures de résistance électrique [41] afin de déterminer la nature du transport électrique des composés de sulfure de fer sous pression.

b. Les résultats de la caractérisation électronique :

Diverses propositions [42–44] pour la structure électronique de la Greigite ont été réalisées par des estimations inexactes du moment magnétique. Par exemple, [101] a conclu que la Greigite ne pouvait pas avoir une structure de spinelle inverse simple contenant du Fe^{2+} et Fe^{3+} à spin élevé, comme la Magnétite, et a suggéré deux structures électroniques alternatives avec un spin intermédiaire Fe^{3+} en raison du moment magnétique inférieur de la Greigite. De nouvelles déterminations précises de l'aimantation spontanée et des aimantations de sous-réseau pour la Greigite [45,46] permettent une estimation plus significative de la structure électronique du matériau.

Les déplacements d'isomères sont généralement plus petits dans les sulfures que dans les oxydes en raison du plus grand degré de covalence des liaisons Fe-S. En particulier, les distances entre les sites A et B de la Greigite Fe_3S_4 sont inférieures aux valeurs correspondantes de l'oxyde Fe_3O_4 . Dans nos nanoparticules Fe_3S_4 stoechiométriques, le déplacement d'isomère du site A $d(295\text{ K}) = 0,27\text{ mm/s}$ suggère que le Fer sur ces sites est majoritairement ferrique. La valeur de décalage d'isomère du site B $d(295\text{ K}) = 0,52\text{ mm/s}$ est tout à fait cohérente avec la présence d'ions ferriques et ferreux sur ces sites, si nous supposons qu'un échange électronique rapide se produit entre les deux types de sites. En raison du déplacement d'électrons rapides entre Fe^{2+} et Fe^{3+} ions dans les sites B donnant une valence moyenne du Fer qui est proche de $\text{Fe}^{2,5+}$ [43,44].

Un grand degré de covalence dans les liaisons Fe-S des nanoparticules Fe_3S_4 (connues pour les matériaux en vrac) a été établi à partir des paramètres du spectre Mössbauer et où un déplacement rapide de l'électron entre le $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ dans les sites B de la Greigite a été montré. L'absence de transition de Verwey à des températures comprises entre 90 et 300 K

prouve qu'il s'agit d'une conductivité de type semi-métallique [39]. Confirmé dans l'étude [43], où il a été montré qu'une délocalisation partielle des électrons 3d conduit à des propriétés semi-métalliques dans la Greigite qui sont justifiées par la mesure de la conductivité et des calculs théoriques [47].

De plus, les résultats dans l'étude [40] obtenus par les mesures des spectroscopies XPS, UPS et rayons X sur la Pyrrhotite démontrent que la structure électronique de la couche externe d'épaisseur d'un micromètre du sulfure métallique interagit avec l'électrolyte acide causant son altération par rapport au matériau d'origine. La raison principale est la perturbation de la composition chimique de la Pyrrhotite et l'enrichissement important de la couche externe modifiée en Soufre.

La structure électronique la plus probable de la couche qui est déficiente en Fer, telle qu'elle est montrée par les spectres de rayons X et illustré sur la Figure 1-8 avec celle de la Pyrrhotite hexagonale d'origine. Ainsi, nous pouvons voir une similitude des configurations électroniques des couches amorphes non stœchiométriques des Pyrrhotites monocliniques et hexagonales.

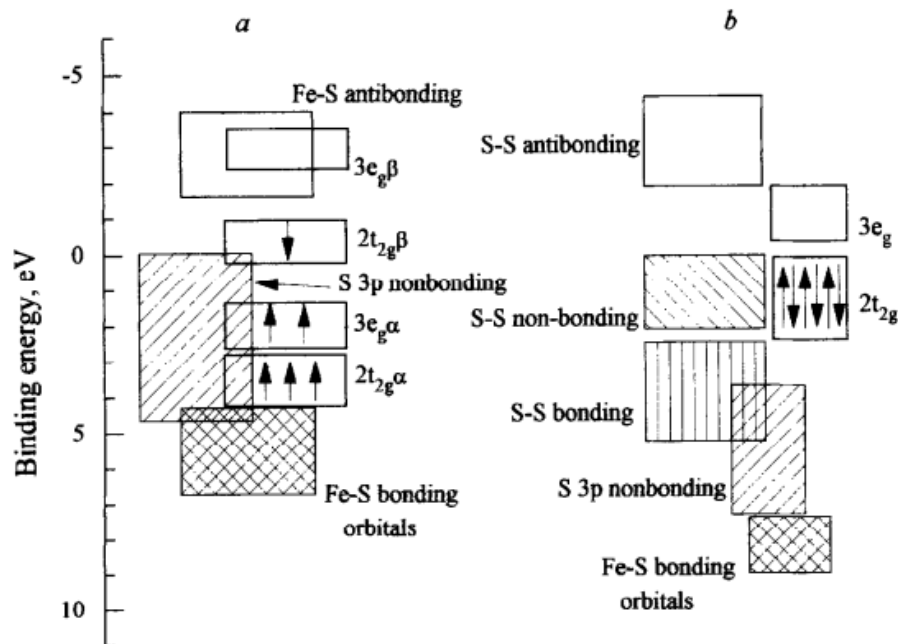


Figure 1-8. Diagramme de bande d'énergie pour la pyrrhotite hexagonale : a) sulfure d'origine, b) Couche déficiente en Fe.

En revanche dans l'étude [41], le Fe_7S_8 a un comportement métallique qui est attribué à la conduction des trous dans la bande S-3p, comme déduit à partir de la dépendance à la température des données Mössbauer.

3. Propriétés magnétiques :

Afin de déterminer les propriétés magnétiques fondamentales des sulfures de fer, un large éventail de méthodes expérimentales ont été utilisées dans plusieurs études et recherches. Ces méthodes comprennent la diffusion des neutrons, les rayons X du rayonnement synchrotron et la spectroscopie Mössbauer pour sonder la structure magnétique, ainsi qu'une gamme de techniques de roche magnétique. Les détails de chaque ensemble respectif de techniques sont donnés ci-dessous avec les résultats qui ont été obtenus par ces mesures expérimentales faites sur des matériaux naturels et synthétisés.

a. Techniques de mesures :

Parmi les techniques utilisées, la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) faite sur un monocristal de Pyrrhotite 4C a été utilisée pour étudier les changements structuraux et magnétiques potentiels de celui-ci à travers la transition de Besnus. Cette méthode puissante, qui pour la première fois a été appliquée à la Pyrrhotite, fournit des informations dépendantes de l'échelle de longueur sur les inhomogénéités structurales et magnétiques dans une large gamme [32]. Cependant, la température de Curie et les propriétés thermomagnétiques à champ élevé ont été étudiées dans une balance magnétique et l'appareil est décrite dans l'étude [33]. La relation entre les propriétés structurales et magnétiques de la Pyrrhotite stoechiométrique Fe_7S_8 a été également étudiée à l'aide de données de diffraction neutronique à température variable [48].

De plus dans le travail [46] , la diffraction des neutrons polarisés a été réalisée pour confirmer la structure magnétique de la Greigite. Les propriétés magnétiques des nanostructures pour les échantillons de sulfure de fer [34] ont été mesurées avec un magnétomètre à échantillon vibrant (Lake Shore 7400, USA) à 300 K avec un champ de mesure de 100 Oe.

D'autre part, les boucles d'hystérésis ont été recueillies sur les échantillons de poudres pures et séchées pour mesurer des propriétés magnétiques (MPMS XL-7) à 300 K et 5 K, respectivement [49]. Par ailleurs, les propriétés magnétiques de la Greigite ont été étudiées [45] par la diffraction de neutrons et la diffraction de polarisation de neutrons, la spectroscopie Mössbauer ainsi que d'autres mesures de magnétisation.

b. Les résultats de la caractérisation magnétique :

Le ferrimagnétisme du Fe_7S_8 (Pyrrhotite monoclinique 4C) a d'abord été correctement expliqué par le chercheur Neel (1953) sur la base de la structure cristalline proposée par [35].

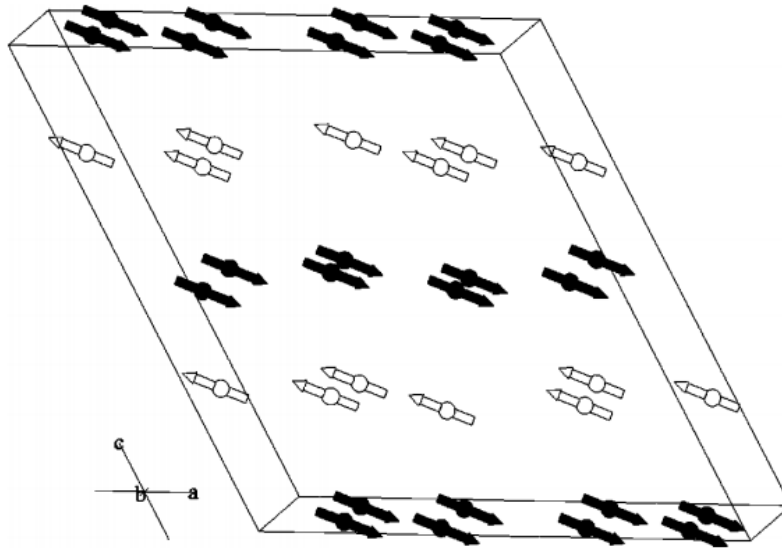


Figure 1-9 : Une représentation de la structure magnétique de Fe_7S_8 à 11 K.

La structure détaillée [19] est illustrée à la Figure 1-9 où les moments magnétiques des atomes de Fe sont parallèles dans chaque couche de Fe mais le sens des moments magnétiques alterne d'une couche à l'autre en raison du couplage antiferromagnétique intercouche. En l'absence de lacunes, les deux sous-réseaux de Fer (les couches de Fe paires et impaires) sont complets et possèdent des moments magnétiques égaux et opposés. D'autre part, la pyrrhotite 4C a des sous-réseaux de Fe inéquivalents en raison de l'ordre des lacunes sur des couches de Fe alternées, produisant un moment non compensé (ferrimagnétisme). Etant donné que le schéma d'ordre de spin s'applique au groupe Pyrrhotite dans son ensemble, les propriétés magnétiques sont généralement déterminées par la distribution des lacunes. Les structures sans lacunes (troilite) ou sans lacunes désordonnées (Pyrrhotite 1C) sont antiferromagnétiques, tandis que les structures avec des lacunes confinées à un seul sous-réseau (superstructures 4C et 3C) sont ferromagnétiques. D'autres superstructures avec des lacunes ordonnées ou statistiquement ordonnées, telles que les Pyrrhotites 5C et 6C, sont anti-ferromagnétiques parce que les lacunes sont réparties sur les deux sous-réseaux magnétiques.

Les nanostructures de Fe_3S_4 et Fe_7S_8 présentent un fort ferromagnétisme à température ambiante [34]. De plus, les propriétés magnétiques des Fe_3S_4 en forme de fleur ont également été étudiées. Les boucles d'hystérésis des échantillons mesurés à 5 K et 300 K montrent des comportements ferromagnétiques typiques avec une magnétisation et une coercivité résiduelles non nulles [49].

Cependant, suite à l'étude de la Greigite [44], il a été trouvé que le matériau est un ferrimagnétique avec la configuration de spin de Néel, qui devrait avoir un moment magnétique de $\geq 4 \mu_B$ compte tenu des valeurs de spin seul pour les moments ioniques mais vu le saut d'électrons qui se produit entre le Fer ferrique et le Fer ferreux à spin élevé dans les sites octaédriques, la valeur du moment magnétique mesuré est de seulement $(2,2 \pm 0,2) \mu_B$ par unité de formule. L'état de valence du Fer a également été étudié dans la référence [50] en utilisant le déplacement de l'isomère Mössbauer ^{57}Fe où il a été soutenu que la réduction du moment magnétique dans la Greigite par rapport à celle prédite pour la configuration de spin de Néel pourrait être due à un transfert de charge de la bande de valence $S^{2-} 3p6$ vers les bandes $\text{Fe } 3d6$ du site octaédrique ou à une délocalisation des électrons $\text{Fe } 3d$ qui forment des liaisons avec les atomes. De plus, dans l'étude [42], des calculs de diffusion multiple polarisée en spin pour étudier la structure électronique de la Greigite ont été étudiés et leurs calculs indiquent que les configurations à spin élevé Fe^{2+} et Fe^{3+} sont attendues dans la Greigite et que le moment magnétique par unité de formule est $\sim 3.02 \mu_B$ par unité de formule. Les mesures faite sur la Greigite [51], par des spectres dichroïques circulaires magnétiques aux rayons X, ont montrées les différences entre les spectres de la Greigite et la Magnétite en présence de lacunes de Fer dans la Greigite.

Des mesures magnétiques également détaillées [45] à basse et haute température documentent les propriétés magnétiques auparavant mal connues de la Greigite montrant ainsi que ces échantillons synthétique sont dominés par un comportement pseudo-mono-domaine et multi-domaine et l'aimantation à saturation à température ambiante est de $\sim 59 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ ($3,13 \mu_B$ par unité de formule), ce qui est supérieur à toute valeur précédemment rapportée pour la Greigite dans la littérature et cela en grande partie en raison de la grande pureté de cet échantillon par rapport aux autres. De plus, aucune transition magnétique à basse température n'a été détectée mais un minimum de coercivité locale est observé vers 130 K, ce qui est probablement associé aux parois des domaines présentent dans les échantillons étudiés. Les propriétés magnétiques à haute température de la Greigite sont dominées par la décomposition chimique au-dessus d'environ 250°C , ce qui empêche la détermination de la température de Curie, mais les preuves qui ont été indiquées montrent qu'elle doit dépasser 350°C . Sur la base de l'expansion de l'onde de spin de Bloch, la rigidité de l'onde de spin de la Greigite a été déterminée pour la première fois à $\sim 193 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$ à partir des mesures de l'aimantation à saturation à basse température, avec la constante d'échange correspondante J_{AB} de $\sim 1,03 \text{ meV}$.

V. Domaines d'applications des sulfures de fer

1. Paléomagnétisme :

Les sulfures de fer sont généralement cités comme minéraux magnétiques mineurs et l'intérêt des paléomagnétistes pour cette famille de minéraux ne s'est progressivement développé qu'au cours des 10-15 dernières années. Cela était dû en partie au fait que leur occurrence était initialement considérée comme limitée à des environnements géologiques particuliers (c'est-à-dire les minerais sulfurés, les environnements sédimentaires anoxiques réducteurs de sulfates) et en partie à leur métastabilité par rapport à la pyrite (FeS_2), qui est paramagnétique. On ne s'attendait donc pas à ce que les sulfures de fer magnétiques portent une magnétisation rémanente stable et survivent sur de longues périodes de temps géologique dans des environnements sédimentaires. Cependant, leur apparition en tant que principaux porteurs d'une magnétisation rémanente stable à travers les temps géologiques a été de plus en plus signalée ces dernières années à partir d'une grande variété de types de roches, principalement en raison de l'application plus fréquente de méthodes magnétiques pour caractériser la minéralogie magnétique dans les échantillons paléomagnétiques. La reconnaissance de l'occurrence répandue des sulfures de fer magnétiques en tant que porteurs stables d'aimantations rémanentes naturelles dans les roches a propulsé des recherches spécifiques sur leurs propriétés magnétiques fondamentales.

Principalement, les études magnétiques des roches et magnétiques environnementales constituent une composante fondamentalement importante de la plupart des études paléomagnétiques modernes. En effet, la fidélité d'un signal paléomagnétique mesuré est directement liée aux minéraux magnétiques et à la distribution granulométrique magnétique des minéraux magnétiques dans une roche. Par exemple, on s'attend généralement à ce qu'un assemblage de grains magnétiques détritiques à domaine unique ou pseudo-monodomaine dans un sédiment non perturbé enregistre fidèlement le champ géomagnétique au moment ou près du moment du dépôt. D'un autre côté, des sédiments similaires qui sont magnétiquement dominés par des grains multi-domaines ne devraient pas enregistrer les informations de terrain datant du moment du dépôt. Pour expliquer les choses, les minéraux sont importants pour le paléomagnétique et peuvent se développer de manière authigénique dans certains sédiments. Dans de tels cas, connaître le temps de croissance minérale magnétique est d'une importance cruciale pour l'interprétation des données paléomagnétiques [8].

2. L'utilisation des nanoparticules Fe₃S₄ pour le traitement de l'inflammation artérielle : Intégration de l'hyperthermie magnétique et du traitement photothermique

La thérapie photothermique (PTT), basée sur des nanoparticules, a été largement explorée dans le traitement de multiples maladies. Cependant, limitée par la capacité de pénétration du laser, son efficacité de traitement peut être réduite lors du traitement d'une inflammation artérielle profonde, qui est la principale cause d'athérosclérose et de sténose des vaisseaux. L'hyperthermie magnétique (MHT) a une perméabilité tissulaire exceptionnelle, tandis que son efficacité magnétothermique était relativement faible. Dans l'étude [52], des nanoparticules (NP) Fe₃S₄ ont été synthétisées et caractérisées, et leur double capacité à convertir la lumière et la stimulation magnétique en chaleur a été confirmée. Les NP Fe₃S₄ présentaient également une biocompatibilité supérieure et d'excellentes propriétés d'imagerie par résonance magnétique pondérée en T² (52,8 m.M⁻¹ S⁻¹). En outre, son excellent effet dans l'ablation des macrophages inflammatoires combinant PTT et MHT a été vérifié in vitro. Une expérience in vivo sur des modèles de souris Apo E^{-/-} a montré que le PTT combiné avec le MHT pouvait éliminer efficacement les macrophages inflammatoires infiltrants et inhiber davantage la formation de sténose artérielle et cela conclut que l'intégration du PTT et du MHT basée sur les NP Fe₃S₄ peut servir de stratégie thérapeutique efficace pour le traitement de l'athérosclérose et de la sténose des vaisseaux.

3. L'utilisation des Sulfures de Fer pour le traitement des eaux usées :

Le drainage minier acide dû à l'altération des minéraux de sulfure de fer est l'un des plus grands problèmes environnementaux mondiaux. Cependant, en raison des propriétés physico-chimiques uniques des sulfures de fer naturels et synthétisés (c'est-à-dire la Pyrite, la Pyrrhotite et la Mackinawite), ils peuvent être utilisés efficacement pour le traitement des eaux usées. Ces propriétés, telles que les groupes fonctionnels ≡SH en tant que bases de Lewis, la réductibilité des espèces de surface Fe et S, le Fe²⁺ dissous en tant que catalyseur et le S²⁻ dissous en tant que donneur d'électrons, sont largement examinés [53]. Les polluants cibles de l'eau comprennent les métaux toxiques (c.-à-d. le Plomb, le Mercure, le Cadmium et le Chrome hexavalent) et les métalloïdes (c.-à-d. l'Arsenic), les radionucléides (c.-à-d. l'Uranium et le Sélénium), les contaminants organiques (c.-à-d. les polluants organiques chlorés, le benzène et les hydrocarbures aromatiques polycycliques), et nutriments (c'est-à-dire l'Azote et le Phosphore). Les mécanismes d'interaction dominants entre les sulfures de fer et ces contaminants, et les efficacités d'élimination ont été élucidés [53]. Ainsi, cette étude se

concentre sur le rôle des sulfures de fer en tant que matériaux fonctionnels pour le traitement des eaux usées. Un développement récent de la Pyrrhotite nanostructurée à haute surface spécifique pour le traitement des eaux usées est également mis en évidence.

4. La Greigite Fe_3S_4 comme nouveau matériau d'anode pour les batteries sodium-ion de hautes performances :

Les matériaux de dichalcogénure de métal de transition ont été considérés comme des matériaux d'anode prometteurs pour les batteries rechargeables sodium-ion en raison de leur capacité spécifique élevée et de leur faible coût. Dans l'étude [54], le sulfure de fer Fe_3S_4 est considéré comme nouveau matériau d'anode pour une batterie rechargeable sodium-ion. Le mécanisme de conversion impliqué a été prouvé lorsque le Fe_3S_4 synthétisé a été utilisé comme matériau pour le stockage du sodium. Remarquablement, un composé FeS_x avec une taille quantique générée par une réaction de conversion a surmonté les contraintes cinétiques et thermodynamiques de la conversion chimique pour atteindre une capacité de cyclage et de vitesse supérieure. En conséquence, l'électrode Fe_3S_4 préparé offre une capacité spécifique réversible élevée de 548 mA hg^{-1} à $0,2 \text{ A.g}^{-1}$, ainsi qu'une excellente stabilité de cyclage de 275 mA hg^{-1} après 3 500 cycles à 20 A.g^{-1} . Même à 40 A g^{-1} , une capacité de décharge élevée de 233 mA hg^{-1} est obtenue. Ces performances remarquables font de Fe_3S_4 un candidat d'application prometteur pour le développement de batteries sodium-ion dotés d'une capacité à haut débit et d'une cyclabilité à long terme. Nous pensons que ce mécanisme de conversion hautement réversible offre une nouvelle direction pour améliorer les performances électrochimiques des matériaux de transition métal dichalcogénides pour les batteries sodium-ion. De plus, le processus de pulvérisation électrochimique impliqué fournit une nouvelle voie pour synthétiser des matériaux de taille quantique.

VI. Motivation de cette étude :

Les sulfures de fer constituent un groupe diversifié de solides et de complexes dissous dont beaucoup jouent des rôles importants dans différents domaines liés au développement de la technologie. C'est ainsi que l'intérêt des chercheurs pour cette famille de composé s'est accentué ces dernières années et l'étude des propriétés de ceux-ci est l'un des défis scientifiques les plus nécessaires afin de faire correspondre ces sulfures de fer aux applications les plus adéquates.

Dans ce mémoire nous allons étudier les propriétés physiques de la Greigite (Fe_3S_4) et la Pyrrhotite (Fe_7S_8) à l'état fondamental à l'aide de la méthode Ab-initio basées sur la théorie

de la fonctionnelle de la densité (DFT). Egalement, nous allons utiliser des méthodes statistiques, comme l'approximation du champ moyen (MFA) et la simulation Monte Carlo (MCS) (discuté en chapitre 2).

En effet, l'utilisation des méthodes de simulations puissantes et efficaces qui tiennent en considération la structure électronique des éléments chimiques est nécessaire dans l'étude des propriétés magnétiques des matériaux. Ainsi, l'originalité de ce travail réside tout d'abord dans le fait que l'étude est entièrement théorique en utilisant pour cela des méthodes de calcul théorique. D'ailleurs des études précédentes ont été focalisées sur ces composés et ont montré des caractéristiques de leurs propriétés physiques mais aucune étude n'a traité leurs propriétés magnétiques en utilisant la simulation de Monte Carlo et l'approximation du champ moyen. Cette étude a permis de mettre en évidence les performances de ces composés rendant nos résultats nécessaires pour le développement de certaines applications.

Précisément, ce travail constitue une approche différente des études réalisées précédemment et viendra donc compléter les études expérimentales et théoriques précédentes afin d'apporter un complément et de combler ce vide dans la littérature.

**Chapitre 2 : Méthode théorique et
méthodes de simulations
numériques pour l'étude des
propriétés physiques des Sulfures de
Fer**

Chapitre 2 : Méthode théorique et méthodes de simulations numériques pour l'étude des propriétés physiques des Sulfures de Fer

I. Introduction :

Ce chapitre quatrième est divisé en 4 parties. Les trois premières parties sont consacrées à la description des méthodes théoriques qui ont été utilisées dans le troisième chapitre. Chacun de ces méthodes ayant trait à un aspect particulier de nos travaux, nous avons essentiellement détaillé dans chaque partie les formules d'analyse et de caractérisation utilisées dans notre thèse.

Ces méthodes de calcul ont connu un essor considérable durant les dernières décennies, principalement grâce au développement des capacités de calcul d'ordinateur et l'amélioration des modèles et codes. Le développement d'algorithmes de plus en plus performant a contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Parmi les techniques de modélisation et de calcul, on peut citer la méthode de Monte Carlo, la méthode de calcul Ab-initio et de la théorie du champ moyen.

II. Méthode de calcul de la structure électronique

La méthode Ab-initio permet aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Cette méthode consiste à déterminer les interactions entre les atomes directement à partir de la structure électronique du matériau, et ce sans paramètre ajustable. Les calculs de structures électroniques qui considèrent les interactions principalement électrostatiques entre les noyaux et les électrons et entre les électrons eux même des atomes constitutifs. Dans les structures électroniques et magnétiques, l'édifice est décrit par la notion de fonction d'onde. L'une des tâches fondamentales de la physique quantique est de résoudre une équation différentielle en fonction des coordonnées électroniques, nucléaires et de spin, c'est l'équation de Schrödinger qu'est point de départ de tout développement. Malgré sa forme plus simple sa résolution analytique est impossible, sauf dans des cas simples comme l'atome d'hydrogène. L'un des principaux problèmes dans la théorie microscopique de la matière condensée est de savoir comment traiter mathématiquement les interactions entre un grand nombre de particules. Le solide est un système fortement couplé de deux espèces, électrons et noyaux, avec à la fois des interactions entre les deux espèces et au sein d'une même espèce. Ces interactions sont

décrites par l'Hamiltonien du système. Le système est entièrement décrit par sa fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger. Différentes méthodes de résolutions numériques ont été développées qui reposent sur une série de simplifications et de techniques d'approximations successives. Une fois résolue, cette équation donne l'énergie totale du système, la fonction d'onde associée et les énergies des états électroniques. Il existe plusieurs familles de méthode : les méthodes Hartree-Fock (HF) et les méthodes de fonctionnelle de densité (DFT). Les deux méthodes sont dites ab-initio car elles ne nécessitent aucun ajustement de paramètres. Ces méthodes sont appliquées à température nulle et à pression fixée. Les calculs ab-initio ont été effectués à l'aide des codes de calculs qui utilisent la fonctionnelle de densité. La résolution de l'ensemble des équations de Schrödinger mono-électroniques ainsi obtenues nécessite un certain nombre d'approximations à savoir LDA (Local Density Approximation), GGA (Generalized Gradient Approximation) et d'autres méthodes dérivées d'approches non locales. Afin de déterminer la structure électronique, des méthodes de calcul pour la résolution numérique des équations de Schrödinger doivent être introduites. Pour calculer la structure de bandes et la structure électronique de notre matériau, nous avons utilisé trois méthodes ab-initio: KKR-CPA (Kohn-Korringa-Rostoker-Coherent Potential Approximation) et FPLO (Full Potentiel Local Orbital). Ces méthodes dont les orbitales sont une combinaison linéaire des fonctions d'ondes de base, sont très efficaces et assez précises. Elles permettent de déterminer facilement la structure électronique de cristaux avec plusieurs centaines d'atomes par maille élémentaire. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger, en considérant toutes les interactions présentes dans un système, est impossible dans l'état actuel. Ceci implique donc une série d'approximations successives pour la résoudre.

1. La théorie de Calcul Ab-initio

a. Equation de Schrödinger à un électron

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

L'hamiltonien $\hat{H}$ d'un système à N électrons et M noyaux représente la somme des différentes contributions énergétiques à l'énergie totale : énergies cinétiques (électrons et noyaux) et énergies potentielles (électrons-noyaux, noyaux-noyaux, électrons-électrons).

L'opérateur Hamiltonien correspondant à cette énergie totale est :

$$\hat{H} = T_{el} + T_{noy} + V_{noy-el} + V_{el-el} + V_{noy-noy} \quad (2)$$

soit :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \quad (3)$$

Avec Z_{α} est la charge nucléaire, r_{ij} et $r_{\alpha\beta}$ sont respectivement les positions des électrons et des noyaux, afin de simplifier l'écriture nous avons posé $e = m_e = \hbar = 1$.

A ce stade, l'opérateur hamiltonien dépend de (N + M) particules en interaction, un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux. En se basant sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron, on peut considérer que le mouvement des noyaux peut être négligé, c'est à dire que les noyaux seront considérés comme figés. Le terme d'énergie cinétique des noyaux dans l'équation (2) est négligé. Cette approximation est dite « approximation de Born-Oppenheimer ». Il est clair que si les noyaux sont figés, la distance entre noyaux ne change pas et l'interaction coulombienne de nature répulsive entre les noyaux reste constante. Ainsi, nous passons d'un problème à N électrons + M noyaux à un problème à N électrons plongés dans un potentiel extérieur correspondant à l'interaction noyau-noyau ; l'hamiltonien ne contient plus que des contributions de types monoélectronique et biélectronique :

$$\hat{H} = T_{el} + V_{noy-el} + V_{el-el} \quad (4)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (5)$$

b. Résolution de l'équation de Schrödinger

Pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, il existe principalement deux méthodes de détermination approchée des niveaux d'énergies et des fonctions d'ondes du spectre discret : la méthode de perturbation et la méthode variationnelle. Cette seconde méthode est très générale et peut être utilisée chaque fois que l'équation à résoudre est susceptible de se mettre sous forme variationnelle. Il est évident que lors de la résolution de l'équation de Schrödinger, on doit nécessairement tenir compte de la nature fermionique des particules que nous allons traiter dans l'hamiltonien, cela nous conduit à prendre en considération le caractère anti-symétrique de la fonction d'onde du système. En d'autres termes, cette fonction d'onde doit non seulement tenir compte de l'état du spin (on le notera σ) mais aussi changer de signe si l'on permute les coordonnées de deux particules :

$$\Psi(\dots r_i \sigma_i \dots r_j \sigma_j \dots) = -\Psi(\dots r_j \sigma_j \dots r_i \sigma_i \dots) \quad (6)$$

Cela se fait en développant $\Psi(r_1 \sigma_1 \dots r_N \sigma_N)$ dans une base qu'on écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(r_1 \sigma_1 \dots r_N \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1 \sigma_1) & \varphi_2(r_1 \sigma_1) & \dots & \varphi_N(r_1 \sigma_1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(r_N \sigma_N) & \varphi_2(r_N \sigma_N) & \dots & \varphi_N(r_N \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

où le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation. L'énergie totale du système est définie par :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (8)$$

Cette approche qui consiste à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde est appelée « approche de Hartree-Fock » ou de « Hartree-Fock-Dirac » [55].

L'approche variationnelle appliquée dans ce contexte peut s'exprimer par l'inégalité suivante :

$$E_0 \leq \frac{\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \quad (9)$$

avec E_0 l'énergie de l'état fondamental, cette inégalité montre qu'avec une fonction d'onde d'essai appropriée, l'énergie du système peut être minimale et égale à l'énergie E_0 , une condition nécessaire pour trouver l'optimum de l'équation (9) en est :

$$\delta E[\tilde{\Psi}] \equiv \delta \left(\frac{\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \right) = 0 \quad (10)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à la résolution du système d'équations (9) et (10) à l'aide des techniques de l'analyse numérique.

La méthode de Hartree-Fock permet de résoudre l'équation de Schrödinger dans un espace de configuration à $3N$ variables où est définie la fonction d'onde, cela implique une limitation considérable pour des systèmes de grandes dimensions et de complexité élevée, la DFT permet de remédier à ce problème de la façon la plus efficace.

c. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Actuellement, en matière condensée, les approches directes sur la fonction d'onde ne sont plus guère utilisées. En revanche, une voie de recherche permis des avancées significatives. La voie de recherche adoptée consiste à réduire le nombre de degrés de liberté du problème sans toucher à l'Hamiltonien de départ. C'est la philosophie des techniques Ab-initio basées sur la DFT, qui utilisent comme variable la densité électronique au lieu de la fonction d'onde.

i. Formalisme de la DFT

Comme son nom l'indique, la DFT (Density Functional Theory) est basée sur le fait que l'énergie totale d'un système quelconque est une fonctionnelle de la densité de charge électronique $\rho(r)$. Cela veut dire que pour trouver l'énergie de l'état fondamental, on est amené à varier la densité électronique au sein d'un cycle auto-cohérent (en anglais : Self Consistent Cycle) pour minimiser l'énergie totale en vertu du principe variationnelle. Le concept d'une énergie totale fonctionnelle de la densité a été introduit pour la première fois par Thomas (1926) et Fermi (1928). Cette étape a été suivie d'un pas historique accompli principalement par le théoricien Walter Kohn [3,4] et qui lui a valu le prix Nobel de chimie en 1998 avec John Pople.

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [56,57] proposent un formalisme rigoureux et exempt de toute approximation pour représenter les contributions énergétiques à l'énergie totale. Ça consiste en ces deux théorèmes suivants :

- Théorème 1. Pour un état non dégénéré $|\Psi\rangle$ du système, le potentiel extérieur $V(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ à une constante additive près.
- Théorème 2. Le potentiel $V(r)$ étant fixé, la densité correcte de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale du système.

Ces deux théorèmes indiquent qu'il y a une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental.

Le théorème de Hohenberg et Kohn se trouve restreint (par hypothèse) à n'être utilisé que pour les systèmes d'états non dégénérés, son extension aux systèmes de spins polarisés et à états dégénérés fut établie par M. Levy [58] bien après que U. von Barth et L. Hedin [59] ont montrés que la correspondance bijective entre la densité et le potentiel extérieur n'est pas réalisée lors d'une dégénérescence due au spin.

Remarquons enfin que même le nombre de particules N est une fonction simple de la densité électronique :

$$N[\rho] = \int \rho(r) dr = N \quad (11)$$

Dans leur article, Hohenberg et Kohn montrent aussi que la relation (18) est une condition nécessaire sur $\rho(r)$ pour qu'elle soit la densité électronique exacte de l'état fondamental.

ii. Les équations de Kohn et Sham

Au cours des différents traitements de l'énergie totale du système nous avons introduit une nouvelle fonctionnelle F_{HK} en regroupant deux termes (T_{e-e} et V_{e-e}), et qui sont aussi des fonctionnelles de la densité. Néanmoins, leurs expressions analytiques sont inconnues.

Dans un article publié en 1965 [57], Kohn et Sham ont envisagé ce problème sous un autre angle, de la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible du terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une

expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de « N électrons non interagissant » comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$.

Nous pouvons à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham : La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$v^{eff}[\rho(\mathbf{r})] = v^{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (12)$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les φ_i .

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{eff}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (13)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (14)$$

Ces trois équations, du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto-cohérente. Le formalisme de Kohn et Sham nous a ramené à la résolution de trois équations donnant accès au potentiel effectif (équation 12), aux fonctions d'onde mono-électroniques (équation 13) et à la densité électronique (équation 14). La résolution nécessite en général l'utilisation d'une base afin de représenter la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, le potentiel $V(\mathbf{r})$ et en particulier les orbitales de Kohn et Sham $\varphi_i(\mathbf{r})$. Dans le cas d'un système périodique, cette représentation va grandement se simplifier.

d. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbital de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux

électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter-électroniques sont d'ordres purement quantiques et doivent être prises en compte dans le terme E_{xc} .

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne, ce gain est dicté par le principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'états de spin différents sont séparés [60]. L'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale, c'est-à-dire que l'échange est l'effet dominant dans E_{xc} ($E_c \approx 10 \% E_x$) [61].

i. L'approximation de la densité locale (LDA)

Le traitement du terme d'échange et de corrélation par Kohn et Sham a donné lieu à l'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation). L'idée de cette approximation est de considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point $\mathbf{r}$, dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point $\mathbf{r}$ [62,63]. Ainsi, en un point $\mathbf{r}$ auquel correspond une densité $\rho(\mathbf{r})$, sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (15)$$

Pour les systèmes à spin polarisé, l'énergie totale s'écrit :

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (16)$$

Correspondant à une énergie totale fonctionnelle de la densité d'électrons de spin « up » ($\rho_{\uparrow}$) et la densité d'électrons de spin « down » ($\rho_{\downarrow}$). De ce fait, le terme d'énergie d'échange et de corrélation dépend aussi des deux densités donnant lieu à la LSDA :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (17)$$

avec

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] \quad (18)$$

Cette énergie peut être écrite sous forme de deux contributions :

$$\mathcal{E}_{xc} = \mathcal{E}_x[\rho] + \mathcal{E}_c[\rho] \quad (19)$$

Tel que $\mathcal{E}_x$ est l'énergie d'échange et $\mathcal{E}_c$ l'énergie de corrélation.

De par la définition du potentiel d'échange-corrélation, la L(S)DA d'écrit bien les systèmes physiques dont la densité électronique varie peu comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la LDA à ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de la LDA [63,64]. Les systèmes où la LSDA est particulièrement insuffisante sont les systèmes à électrons fortement corrélés.

ii. L'approximation à gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (20)$$

La GGA est donné par différentes paramétrisations dont celle de J. P. Perdew et al. [65–68]. Prenons l'exemple du fer : la LSDA a montrée que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique, en contradiction avec l'expérience. Un calcul GGA fait par P. Bagno et al. [69] a donné un résultat correct. L'amélioration de la précision apportée par la GGA sur l'énergie totale a attiré l'attention des chimistes théoriciens à utiliser les calculs DFT-GGA pour étudier les propriétés physiques des macromolécules [70] à la place de la traditionnelle méthode Hartree-Fock (HF). P. Dufec et al. [71,72] ont aussi démontré que la GGA peut partiellement résoudre un autre problème bien

connu de la LSDA qui concerne quelques solides antiferromagnétiques (AFM). Par exemple, le CoO identifié comme isolant par l'expérience et métallique par LSDA, la GGA a donné des résultats acceptables puisque qu'elle améliore les corrélations angulaires selon les polarisations des orbitales et ceci induit un éclatement de bandes qui donne le comportement isolant.

iii. Le terme d'Hubbard (LDA+U), (GGA+U)

Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée par la correction dite "LSDA+U". U est un paramètre de répulsion électrostatique proposé comme une correction pour rendre compte du caractère isolant des oxydes. L'idée fondamentale consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus localisé (type Hubbard) en considérant les électrons "d" (3d) comme plutôt localisés donc que les corrélations électroniques sont trop importantes pour être traitées dans le cadre strict de la LSDA. Un terme supplémentaire au potentiel LSDA pour chacune des 5 orbitales d est ajouté en utilisant un paramètre ajustable, l'interaction de Coulomb U, afin d'obtenir le bon gap. Il existe deux possibilités pour ce faire [73]:

1. Traiter tous les électrons d d'une manière similaire en ce sens qu'ils sont tous localisés et influencés par l'interaction de Coulomb avec un écrantage des autres électrons non-d.
2. Traiter les électrons t_{2g} comme localisés et ceux e_g comme itinérant, c'est effectivement ce que montrent les calculs sur la Greigite (Fe_3S_4). Ainsi les électrons e_g contribuent aussi à l'écrantage.

Le caractère semi-métallique de la Greigite a pu ainsi être obtenu.

2. Méthodes de calcul

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono électroniques de Kohn et Sham. La Figure 2-1 suivante donne un aperçu des différents traitements envisageables.

- ✓ Les effets relativistes au niveau des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants.
- ✓ La périodicité ou non du composé peut être considérée.
- ✓ La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin.

- ✓ Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles.
- ✓ Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée.

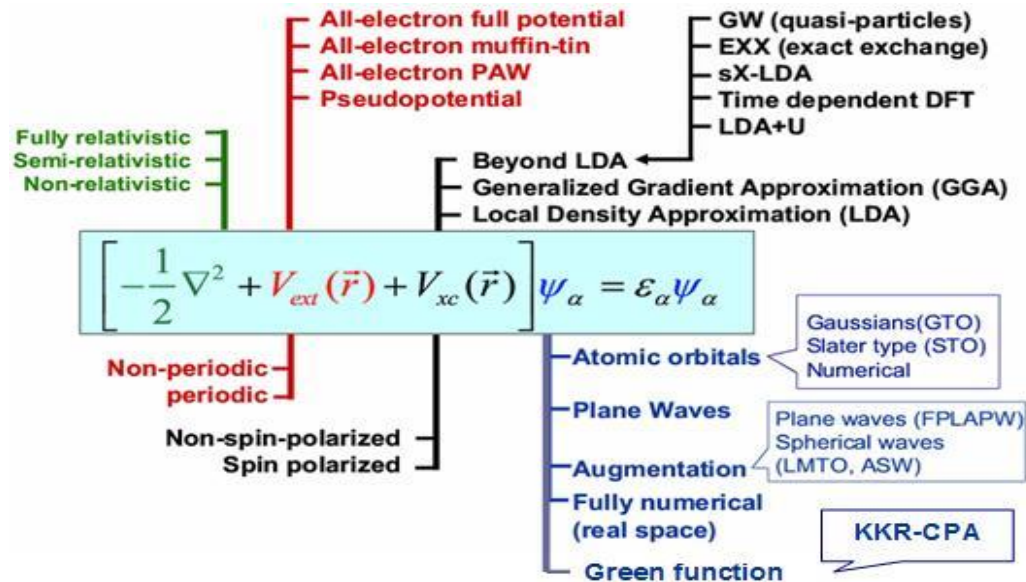


Figure 2-1 : Une représentation schématique de diverses méthodes de calcul

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger :

- ✓ la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR-CPA) [74,75] applicable à une plus grande variété de matériaux.
- ✓ La méthode FPLO [Full potential local orbital approximation] basée sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [55,76,77], utilisable pour les bandes 'd' des métaux de transition.
- ✓ La méthode linéarisée des ondes planes augmentées [the linearized augmented plane wave] method (LAPW) [78].

Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de Khon et Sham sont de la forme :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum c_{i,\alpha} \Phi_\alpha \quad (21)$$

Ou les Φ_α sont les fonctions de base et les $c_{i,\alpha}$ sont les coefficients de développement correspondants. Pour un choix de fonctions de base donné, la résolution des équations de Khon et Sham revient alors à déterminer les coefficients $c_{i,\alpha}$ pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale.

a. La méthode KKR-CPA

i. Introduction

La méthode de diffusion multiple de Kohn-Korringa-Rostoker (KKR-CPA) pour le calcul de la structure électronique des matériaux a été introduite en 1947 par Korringa [79] et en 1954 par Kohn et Rostoker [80]. La caractéristique de cette méthode est l'utilisation de la théorie de diffusion multiple pour solution de l'équation de Schrödinger et détermination de la structure bande électronique. Dans cette approche, les propriétés de diffusion de chaque centre de diffusion (atome) sont déterminées dans une première étape et décrite par une matrice de diffusion, alors que la diffusion multiple par tous les atomes dans le réseau est déterminée dans une deuxième étape telle que l'onde incidente à chaque centre est la somme de l'onde sortante de tous les autres centres.

Un autre développement significatif du régime KKR est obtenu quand il a été reformulé comme une méthode de fonction de Green [81–84]. Une fois le problème de diffusion sur un site unique, à part des effets multiples a été séparé, alors la méthode est capable de produire la fonction de Green du cristal en la reliant à la fonction de Green de l'espace libre par l'intermédiaire de l'équation de Dyson.

Cette méthode permet de résoudre, d'une manière très efficace, l'équation pour un problème à impureté, sans passer par la construction des super-cellules (*super-cell*), méthode souvent utilisée dans d'autres approches comme FP-LAPW

ii. Principe de la méthode

L'étape de base de n'importe quelle méthode de calcul ab-initio est la résolution de la fameuse équation de Schrödinger, ce qui revient dans cette méthode (KKR) à la détermination, au lieu de la fonction d'onde, de la fonction de Green solution de l'équation équivalente donnée par :

La fonction de Green et l'équation de Schrödinger : La fonction de Green $G(r, r', E)$ associée à l'équation de Schrödinger :

$$(\nabla^2 + E)\Psi(r) = V(r) \Psi(r) \quad (22)$$

est définie comme étant la solution de l'équation

$$(-\nabla^2 + V(r) - E) G(r, r', E) = \delta(r - r') \quad (23)$$

Où $G(r, r', E)$ est la fonction de green associé à l'équation de Schrödinger, décrivant le mouvement de propagation de la particule libre de r à r' avec l'énergie E .

La fonction de Green du système est la quantité la plus importante pour le calcul des quantités physiques. A partir de sa détermination toutes les quantités telles que la densité des états, la densité de charge et par conséquent l'énergie totale ou les moments magnétiques peuvent être extraites. D'autre part, la fonction de Green du cristal parfait (sans défauts) peut être utilisée pour calculer la fonction de Green d'une impureté dans un système avec des défauts via l'équation de *Dyson*. Les systèmes chimiquement désordonnés peuvent aussi être traités par la méthode KKR dans le cadre de l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [75].

iii. La diffusion dans un potentiel unique :

A une certaine distance du centre de diffusion, la particule ne ressent plus l'effet du potentiel, elle bouge librement et l'Hamiltonien ne contient que le terme de l'énergie cinétique. L'onde peut être alors décrite comme une onde plane $\varphi(r) = \exp(ikr)$ qui est solution de l'équation de Schrödinger homogène décrivant le mouvement libre de la particule. Ainsi la fonction de Green $G^0(r, r', E)$ pour une particule libre ; i.e. $V(r) = 0$ correspondant à l'opérateur $(\nabla^2 + k^2)$ avec $k^2 = E$ satisfait l'équation :

$$(\nabla^2 + k^2) G^0(r; r'; E) = -\delta(r - r') \quad (24)$$

L'équation 24 possède deux solutions linéairement indépendantes; une régulière à l'origine c'est pour cette raison dite solution régulière $j_L(r)$, l'autre, solution non régulière $h_L(r)$, qui présente un comportement singulier pour $r \rightarrow 0$. La fonction de Green s'écrit en termes de ces deux solutions $j_L(r)$ et $h_L(r)$. Le potentiel est non nul seulement dans une sphère de rayon r_s . Dans le cas de ce potentiel sphérique, la différence dans le comportement asymptotique des solutions, à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère, est déterminée seulement par un déphasage. A l'intérieur de la région du potentiel, les solutions sont différentes des solutions en dehors de cette région. La résolution se fait selon la région du potentiel.

Dont la solution est la fonction de Green pour une particule libre :

$$G^0(r; r'; E) = -ik \sum h_L(kr >) j_L(kr <) \quad (25)$$

$r >$ et $r <$ dénotent respectivement la plus grande et la petite valeur de r et r' . $j_L(kr)$ est la fonction sphérique de Bessel définie quand $r \rightarrow 0$, et $h_L(kr)$ la fonction sphérique de Hunckel

qui diverge quand $r \rightarrow 0$. La fonction de Green pour une particule diffusée : La solution dans ce cas est déduite du cas libre via l'équation de Lippmann- Schwinger :

$$\Psi(r) = \varphi(r) + \int G^0(r; r'; E) V(r') \Psi(r') dr' \quad (26)$$

La solution régulière en présence d'un potentiel de diffusion s'écrit :

$$R_L(r) = j_L(kr <) + \int G^0(r, r', E) V(r') \psi(r') dr' \quad (27)$$

Cette expression qui décrit physiquement la diffusion de l'onde entrante $\psi(r) = j_L(kr <)$ par le potentiel $V(r)$ s'écrit autrement :

$$R_L(r) = j_L(kr <) - ik \sum_L t_l(E) h_L(kr >) \quad (28)$$

Avec la matrice t_l donné par :

$$t_l(E) = \int j_L(kr <) V(r') J_L(r') dr' \quad (29)$$

La matrice t porte des informations sur le potentiel. C'est un opérateur de transition entre les ondes planes entrantes et les ondes diffusées. La matrice t peut donc être utilisée pour lier les fonctions d'onde dans et en dehors du potentiel et à sa frontière. $R_l(r; E)$ est une solution de l'équation de Schrödinger radiale :

$$\left[-\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] R_l(r, E) = 0 \quad (30)$$

L'étude du comportement asymptotique de la fonction d'onde radiale $R_L(r; E)$ (solution de l'équation de Schrödinger radiale) quand ' r ' tend vers l'infini permet d'obtenir l'expression de $t_l(E)$:

$$t_l(E) = -\frac{1}{\sqrt{Er}} e^{i\delta_l(E)} \sin \delta_l(E) \quad (31)$$

La fonction de Green pour un seul site de diffusion peut être développée en fonction des solutions régulières et non régulières de la même façon que la fonction de Green pour une particule libre :

$$G(r, r', E) = -ik \sum_L R_L(kr >) H_L(kr <) \quad (32)$$

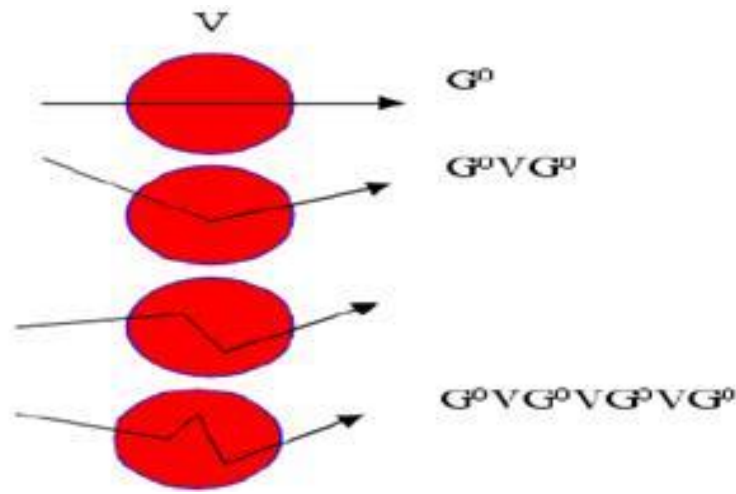
Sachant que :

$$R_L = j_L(kr <) - ikt_l(E) h_L(kr >) \quad (33)$$

et

$$H_L = j_L(kr >) - ikt_l(E)h_L(kr <) \quad (34)$$

Ainsi, la fonction de Green pour une particule libre s'écrit comme produit de deux solutions linéairement indépendantes. La matrice t est liée à la fonction de Green libre G^0 par la relation : $t = V + VG^0t$. La fonction de Green pour un système avec un seul diffuseur s'écrit en termes de la fonction de Green G^0 pour une particule libre avec la matrice t représentant la diffusion par un seul site sous la forme : $G = G^0 + G^0tG^0$: (Figure 2-2)



$$G = G^0 + G^0VG^0 + G^0VG^0VG^0 + \dots$$

$$G = G^0 + G^0 (V + VG^0V + VG^0VG^0V + \dots) G^0$$

$$G = G^0 + G^0tG^0$$

Figure 2-2 : Diffusion par un seul site

iv. La diffusion multiple dans un potentiel sphérique

On souhaite étudier un système périodique parfait sans défaut en présence de plusieurs diffuseurs Figure 2-3. C'est pour cette raison que l'on a besoin d'étendre la diffusion par un seul site à la diffusion multiple. Pour ceci, on définit la matrice T de diffusion pour le système entier : $T = V + VG^0T$. Dans le cas d'un seul potentiel, l'opérateur T se réduit à la matrice t définie pour un seul diffuseur.

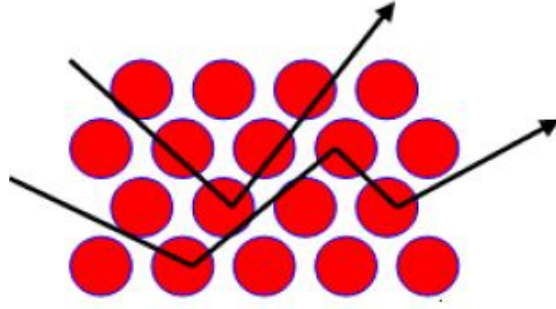


Figure 2-3 : Electron en mouvement entre les atomes

Chaque atome est un centre de diffusion et le potentiel est constant dans la zone interstitielle (propagation libre) et sur la sphère atomique le potentiel est sphérique (Muffin-Tin). La fonction de Green G pour le système entier est liée à la matrice T par la relation : $G = G^0 + G^0 T G^0$. L'électron peut se déplacer directement du site n au site n' , ou après avoir été diffusé par un seul site quelconque, ou par deux sites ou trois, etc. (Figure 2-3)

$$T = t + t G^0 t + t G^0 t G^0 t + \dots = t + t G^0 (t + t G^0 t + \dots) = t + t G^0 T \quad (35)$$

Ce qui entraîne $T = (t^{-1} - G^0)^{-1}$. Les états stationnaires du système sont donnés par les pôles de T comme fonction de E , ces pôles sont obtenus à partir des zéros du déterminant: $\det(t^{-1} - G^0)^{-1} = 0$. C'est cette équation qui est à la base de la méthode KKR.

v. L'algorithme self-consistant de la méthode KKR

Nous procédons par une courte description de l'algorithme auto-cohérent pour le calcul de la structure électronique avec la méthode KKR. Comme dans tous les principes fondamentaux de ce type de calcul, la quantité centrale est la densité de charge qui s'obtient à partir de la résolution des équations de Kohn-Sham.

Pour un cristal idéal les étapes à suivre sont les suivants:

1. Entrer un potentiel V^{in}
2. Calculer les fonctions d'ondes R_L et H_L à partir de ces quantités déduire la matrice t
3. Calcul de la constante de structure dans l'espace libre.
4. Calculer la matrice T d'un système de référence $t_{LL'}^{\text{ref}}$, et calculer la différence

$$\Delta t_{LL'} = t_{LL'} - t_{LL'}^{\text{ref}}$$

5. Dans l'espace réciproque résoudre l'équation algébrique de Dyson par inversion de la matrice avec $g_{LL}^{ref}(k, E)$ et Δt_{LL} , comme entrée et calculer l'intégral sur toute la zone de Brillouin en somme sur les k.
6. Calculer la fonction de Green en utilisant la fonction Green de structure et R_L et H_L . Intégrer la fonction de Green du bas de la bande de valence E_b jusqu'au E_F on utilisant un contour complexe des énergies et prendre la partie imaginaire pour trouver la densité de spin des électrons de valence:

$$\rho_s^v(\vec{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{E_b}^{E_F} G_s(\vec{r}, \vec{r}'; E) dE \quad (36)$$

Calculer les fonctions d'ondes des électrons de cœur et la densité de spin de cet électron $\rho_s^c(\vec{r})$, ici le formalisme de la diffusion multiple n'est pas nécessaire, parce que les fonctions d'onde de base sont supposés être très localisé sur les sites atomiques.

Obtenir la densité de spin total : $\rho = \rho^c + \rho^v$

7. Trouver le potentiel V_{out} on résolvant l'équation de Poisson et à ajoutant le potentiel d'échange-corrélation.
Si $V_{out}=V_{in}$ la précision est raisonnable, on sort du cycle, sinon on revient à la première étape.
8. Pour la nouvelle entrée, introduire le potentiel mixé V_{out} avec V_{in} pour obtenir plus de précision lors du retour à l'étape 1.

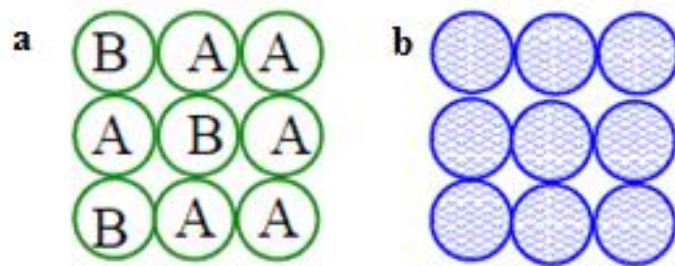


Figure 2-4 : a) Schéma d'un exemple d'une configuration possible des atomes A et B dans un alliage désordonné, b) la configuration moyenne qui est la base de CPA, il est déterminé de façon auto-cohérente.

vi. L'approximation du potentiel cohérent (CPA)

Les alliages sont devenus des plus importantes classes des matériaux. Ils ont attiré beaucoup d'intérêt, car l'ajout de quelque pourcent des atomes dans un métal ou un semi-conducteur

change les propriétés magnétiques et mécaniques. La méthode KKR calcule la structure de bande d'énergie de ces classes des matériaux, c'est l'une des méthodes les plus puissantes qui a apporté une compréhension plus profonde de la structure des métaux et des semi-conducteurs. L'application aux solides, de cette méthode parmi d'autres méthodes a permis l'utilisation du théorème de Bloch où la périodicité du cristal conduit à des simplifications dans les équations. Ce pendant, les alliages désordonnés ne présentent aucune symétrie de translation, donc le théorème de Bloch ne peut pas être appliqué. Une façon de contourner cette difficulté est l'utilisation de super cellules.

D'autre part l'approximation du potentiel cohérent moyenne sur toutes les configurations possibles, s'applique à des alliages désordonnés qui ne présentent pas d'ordre à courte portée. Le concept de ce potentiel cohérent a été développé dans le cadre de la diffusion multiple, il a été proposé pour la première fois par Shiba et Soven [85,86]. La Figure 2-5 résume le principe de la méthode, où un alliage désordonné a été remplacé par un système périodique de même potentiel cohérent, il représente une moyenne sur toutes les configurations possibles avec une moyenne effective qui représente aussi près que possible l'alliage réel.

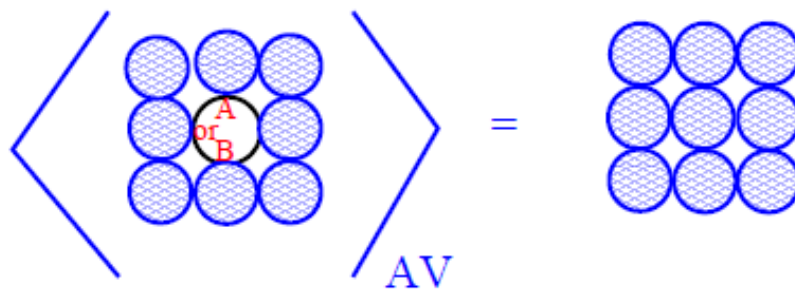


Figure 2-5 : La moyenne qui représente la matrice cohérente t , la probabilité d'occupation d'un site par A ou B est introduite comme une moyenne.

b. La méthode FPLO

i. Introduction

La méthode FPLO (full potential local orbital approximation) est un code Ab-initio [87] basé sur la méthode (LCAO) combinaison linéaire d'orbitales atomiques, pour résoudre les équations de Kohn-Sham sur un réseau régulier dans systèmes massif et molécules en utilisant l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) et L'approximation du gradient généralisé (GGA) [88]. Ce code utilise l'approximation du potentiel cohérent (CPA) pour résoudre le problème dans une structure chimiquement désordonnée, les effets relativistes peuvent être traités et la LSDA+U formalisme est mis en œuvre [89].

Beaucoup d'efforts ont été consacrés pour atteindre un niveau de précision numérique comparable avec le code le plus avancé LAPW, même si l'ensemble de base est beaucoup plus petit. Cela rend les calculs très précises pour les cellules élémentaires jusqu'à 100 atomes possibles sur un seul CPU des machines et est un bon point de départ pour des approches au-delà de LSDA. Le code FPLO qui prend en compte tous les électrons des atomes et utilise une technique qui présente l'avantage de trouver la meilleure base d'orbitales locales tout en assurant la minimisation de l'énergie totale. L'énergie totale calculée par FPLO coïncide avec l'énergie totale obtenue par le code WIEN97 avec une précision chimique, dans l'ordre de 1,2 m Hartree par atome. Cet objectif a été atteint par une méthode efficace pour optimiser les états de base par rapport à l'énergie et en appliquant une technique mise en forme pour la construction des densités et des potentiels.

Comme le temps de calcul des structures de bandes et de la densité d'états ne sont plus suffisants. L'optimisation LCAO ne pouvait pas rivaliser dans ce domaine, car il s'appuie sur une représentation de la fonction radiale (fonction d'onde, la densité et le potentiel) en termes de type-Slater orbital.

ii. Principe de la méthode

On choisit les conditions aux limites périodiques pour la fonction d'onde et on considère un cristal infini avec des atomes disposées périodiquement, les électrons subissent un potentiel périodique $V(r)=V(r+R)$, R est un vecteur du réseau de Bravais. Cela signifie que l'hamiltonien des électrons a une symétrie de translation. Donc la fonction d'onde des électrons dans un cristal va vérifier le théorème de Bloch et l'hamiltonien à un électron :

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} + V(r) \quad (37)$$

Ou

$$V(r) = V(r + R) \quad (38)$$

Peuvent être choisis pour avoir la forme d'une fonction d'onde d'un plan avec la périodicité du réseau de Bravais:

$$\Psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (39)$$

Où sont les états propres et

$$u_{nk}(r + R) = u_{nk}(r) \quad (40)$$

En raison de la condition à la limite (CL), nous avons

$$R = \sum_i a_i L_i$$

$$\Psi_{nk}(r + \sum_i a_i L_i) = \Psi_{nk}(r) \quad (41)$$

Où a_i est le vecteur de base i -ième réseau de Bravais et L_i est le nombre de cellules de longueur a_i . Les k -points sont déterminés par

$$k = \sum_i \left(\frac{2\pi m_i}{L_i} \bmod 2\pi \right) k_i^0 \quad (42)$$

Où $m_i \in \mathbb{Z}$, l'ensemble des entiers, $0 < m_i < L_i$ et k_i^0 est un vecteur de base dans l'espace réciproque, satisfaisant k_i^0 et $a_j = 2\pi\delta_{ij}$.

On utilise une base d'orbitales locales constituée de fonctions atomique de la forme :

$$\langle r | R, sL \rangle = \Phi_{sL}(r - R - s) \quad (43)$$

Où l'indice L regroupe les nombres quantiques principal n , secondaire l , magnétique m et de spin σ , R est le vecteur reprenant la maille élémentaire du réseau considéré, c'est le vecteur représente la position de l'atome dans la maille élémentaire.

Nous avons commencé à partir de l'ansatz de l'approche bien connu pour les états de Bloch [89] :

$$\Psi_n^k(r) = \frac{1}{N} \sum_{RsL} \Phi_{sL}(r - R - s) C_{Ls, kn} e^{ik(R+s)} \quad (44)$$

Dans la base atomique, on distingue les fonctions de cœur et les fonctions de valence. Les fonctions d'ondes de cœur sont très localisées et sont prises comme telles (solution des équations de Schrödinger atomique correspondante). Par contre, les orbitales de valence ont

une extension importante. Elles sont une bonne approximation des fonctions d'onde cristallines au niveau des cœurs des atomes mais en diffèrent grandement dans la région interstitielle du fait l'expansion faiblement décroissante des fonctions atomique. On prend comme fonctions de base des orbitales de valence des fonctions solutions d'équation de Schrödinger atomiques fictives qui contiennent un potentiel de confinement correctif. Ces équations sont de la forme :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_0(r) + V_{conf}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon \Psi_i \quad (45)$$

Où r est le module de la position centrée sur le site considéré, V_0 est la moyenne sphérique du potentiel atomique du site considéré et V_{conf} le potentiel de confinement qui s'exprime comme :

$$V_{conf}(r) = \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \quad (46)$$

Avec

$$r_0 = \left(\frac{x_0 r_{NN}}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (47)$$

Où r_{NN} est la distance entre atomes premiers proche voisins et x_0 un paramétré sans dimension optimisé lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. Les fonctions d'onde atomiques de cœur, de semi-cœur et de valence sont ensuite développées en ondes de Bloch de la forme :

$$|k\nu\rangle = \sum_L C_L^{k\nu} e^{ik(R+S)} |RSL\rangle \quad (48)$$

Telles qu'elles vérifient la condition de normalisation $\langle kv|kv \rangle = 1$ avec k le vecteur d'onde et v l'indice de bande, les équations de Kohn-Sham sont résolues dans cette base d'onde de Bloch :

$$H|kv\rangle = \varepsilon_{kv}|kv\rangle \quad (49)$$

Le calcul est réalisé en décomposant les fonctions de base et les potentiels en harmonique sphérique :

$$v(r) = \sum_L v_{s,l}(|r-R-S|)Y_l(r-R-S) \quad (50)$$

$$\langle r| RSL \rangle = \sum_l \phi_L^l(r-R-S)Y_l(r-R-S) \quad (51)$$

Comme la somme sur L converge vite, on ne retient que les harmoniques sphériques avec un moment orbital $L < L_{\max}$. Aucune restriction n'est imposée sur la forme du potentiel d'où le terme « Full Potential » dans tous nos calculs, nous utilisons le potentiel d'échange-corrélation de type Perdew- Burke Ernzerhof 96 et Perdew-Wang 92 [63]. Nous utilisons ici la dernière version fplo9.00-33 de FPLO.

3. La méthode FP- LAPW

a. Introduction

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) 1993 [65], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Scham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} (mt=muffin tin), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel $V(r)$ et la densité de charge $\rho(r)$ sont décrits par des séries de fonction radiales et angulaire pour les régions I et d'onde planes pour la région II. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [90] à été ajouté à la méthode LAPW pour que nous traitions l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du

potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases}$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO [87]. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudos potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul, on obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est semblable à la méthode **APW** avec tous les avantages de la méthode OPW pour traiter les semi-conducteurs. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

b. La méthode APW

Slater introduisit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Schrödinger à un électron. Pour faciliter cette tâche, Slater considère un cristal représenté par un réseau de sphères sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques (*Figure 6*)

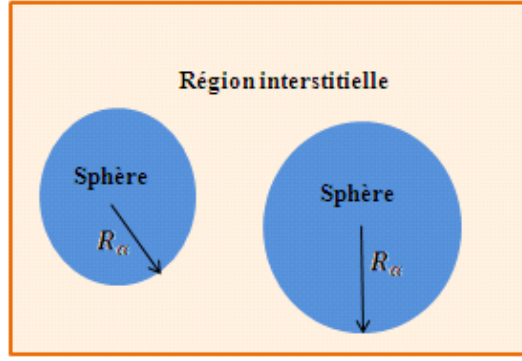


Figure 2-6. Potentiel muffin –Tin

Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Dans cette sphère le potentiel cristallin est remplacé par sa moyenne sphérique périodique $V(r)$. Entre les atomes « la zone interstitielle » le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle.

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (52)$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (53)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation précédente sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette

orthogonalité disparaît en limite de sphère [92] comme le montre d'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (54)$$

Ou U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Les recouvrement étant construit en utilisant cette équation et en l'intégrant par partie.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrodinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à face centrées, et moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (55)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnelle de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation 53. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen donnant naissance à la méthode FP-LAPW.

c. Principe de la méthode FP-LAPW

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $U_l'(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l'(r) = r U_l(r) \quad (56)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l' assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (57)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l' et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U_l' et de l'énergie E_l [92].

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f et les éléments des métaux de transition. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et U_l' sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-

cœur satisfait souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi- cœur et celui de valence.

d. Code Wien2k

Wien2k est un code basé sur la méthode Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), qui permet d'étudier un cristal infini et périodique. Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW Wien2k.

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densité atomique, Wien2k va donc exécuter une série de programme pour converger de façon auto-cohérent. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme lapw0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'onde plane augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (lcore). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence par type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé de spin, lapw1, lapw2 et lcore sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin) [93]. Un paramètre essentiel est $R_{\max}$ et $K_{\max}$ qui correspondent au produit entre le petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K^- . Les vecteurs K^- qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon $K_{\max}$. Les paramètres $R_{\max}$ et $K_{\max}$ permettent donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (moments magnétiques, énergie totale, ...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états, la structure de bande,.....

III. Le modèle d'ising :

Avant de présenter le modèle d'Ising, il est essentiel de donner un bref aperçu des différents modèles de spin développés dans le domaine de la physique statistique. Dans ce contexte, plusieurs modèles de spin ont été réalisés en fonction des degrés de liberté et des interactions atomiques considérées. La nature de ces modèles peut être traitée soit dans le cadre de la

physique classique, soit dans le cadre de la physique quantique. Il existe en gros trois catégories de modèles de spin :

- Modèles basés sur des spins discrets tels que le modèle d'Ising [94,95] et le modèle de Potts [96,97].
- Modèles basés sur des spins continus tels que le modèle à vecteurs unitaires bidimensionnels XY, les vecteurs unitaires tridimensionnels du modèle classique de Heisenberg [98,99] et les vecteurs unitaires à n dimensions (modèle n -vectoriel ou modèle $O(n)$) [100].
- Modèles basés sur des configurations de flèches le long des maillons du réseau comme dans les modèles de sommets de Baxter [101].

L'étude des propriétés magnétiques dans ce travail repose sur la réduction des systèmes étudiés en modèles simples constitués de variables discrètes qui représentent les moments dipolaires magnétiques des spins atomiques qui ne peuvent prendre que deux directions (vers le haut « up » ou vers le bas « down »). Par conséquent, les modèles les plus appropriés pouvant décrire les propriétés magnétiques considérées sont ceux basés sur des spins discrets tels que le modèle d'Ising. Ce modèle, du nom du physicien Ernst Ising, sert de base à l'étude de tous les systèmes traités dans cette thèse. La différence entre le modèle d'Ising et le modèle bien connu, le modèle Heisenberg, est que le premier décrit les spins comme des dipôles qui ne peuvent avoir que deux directions possibles, vers le haut ou vers le bas, tandis que le second permet aux vecteurs de spin de pointer dans toutes les directions. . Le modèle d'Ising a été utilisé efficacement pour étudier les transitions de phase [102] du réseau carré bidimensionnel qui est le modèle le plus simple pour montrer la transition magnétique. Ce modèle a d'abord été proposé comme problème par Wilhelm Lenz en 1920 à son étudiant Ernst Ising pour étudier un réseau magnétique unidimensionnel qui n'a pas de transition de phase [95]. Ising lui-même a résolu le modèle d'Ising unidimensionnel dans sa thèse en 1924. Beaucoup plus tard, en 1944, Lars Onsager a donné une description analytique du modèle d'Ising à réseau carré bidimensionnel [103]. La méthode de la matrice de transfert est généralement la méthode utilisée pour résoudre ce modèle, mais il existe d'autres méthodes plus précises basées sur des approches liées à la théorie quantique des champs. Dans les systèmes plus grands, comme les structures complexes des DP, pour étudier les transitions de phase et d'autres propriétés magnétiques dans le cadre du modèle d'Ising, il est indispensable d'utiliser une simulation numérique comme MCS ou une théorie d'approximation comme MFA.

Dans le modèle d'Ising, l'opérateur de spin S est un nombre qui représente la composante Z du spin et est généralement $S = \pm 1$ (1 pour le « up » et -1 pour le « down »). Le paramètre d'ordre (magnétisation dans le cas d'un composé réel) $m = \langle S \rangle$ est donc unidimensionnel.

Pour un réseau de spin de dimension d , l'hamiltonien d'Ising est donné par :

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (58)$$

L'hamiltonien se compose de deux sommes. La première concerne les interactions entre spins adjacents notées $\langle i,j \rangle$ ce qui signifie que les sites i et j sont les plus proches voisins. Pour tous les spins adjacents, il y a une interaction d'échange régie par le couplage d'échange J_{ij} . La deuxième somme fait référence à l'énergie résultant d'un champ magnétique externe noté h . Classiquement, la fonction hamiltonienne ne contient que des signes moins dans ses termes. Cette convention de signe a permis de classer le modèle d'Ising selon le signe du couplage d'échange J_{ij} . Ainsi, pour :

- $J_{ij} > 0$, l'interaction entre les spins $S_i S_j$ est de type ferromagnétique.
- $J_{ij} < 0$, l'interaction entre les spins $S_i S_j$ est de type antiferromagnétique.
- $J_{ij} = 0$, il n'y a pas d'interaction entre les spins $S_i S_j$.

Par conséquent, le modèle d'Ising est appelé ferromagnétique si la configuration dans laquelle les spins des voisins les plus proches ont la même direction de polarisation a une probabilité plus élevée. Inversement, le modèle est antiferromagnétique si la majorité des spins des plus proches voisins est dans une configuration antiparallèle.

Sinon, la convention de signe dans le second terme de l'hamiltonien fournit la manière dont un spin S_i interagit avec le champ externe. Ainsi, pour :

- $h > 0$, le spin S_i préfère obtenir la direction positive du champ extérieur.
- $h < 0$, le spin S_i préfère obtenir la direction opposée du champ extérieur.
- $h = 0$, le spin S_i n'est pas influencé par l'extérieur.

Suite à cette classification conventionnelle, il semble que la probabilité de configuration soit le paramètre principal pour décrire le comportement magnétique d'un système dans le cadre

du modèle d'Ising. Ainsi, la probabilité de configuration est donnée par la distribution de Boltzmann :

$$P_\beta = \frac{e^{-\beta H}}{Z_\beta} \quad (59)$$

Où $\beta = (k_B T)^{-1}$. k_B est la constante de Boltzmann et T est la température du système. Pour simplifier, il est souvent pris égal à un. Z_β est la fonction de partition associée donnée par :

$$Z_\beta = \sum_S e^{-\beta H} \quad (60)$$

où S est l'état de spin et H est l'énergie du système.

Pour un champ externe égal à zéro, il y a symétrie dans le système en renversant les spins dans les deux directions (haut et bas). Cette symétrie est perdue par l'influence du champ extérieur. Cette brise de la symétrie est généralement déterminée par le cycle d'hystérésis.

En l'absence de champ magnétique externe et en supposant que tous les voisins les plus proches $\langle ij \rangle$ ont la même force de couplage d'échange $J_{ij} = J$, le modèle d'Ising peut être simplifié en :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (61)$$

Il est bien connu que le modèle d'Ising a une transition de phase à température finie pour les systèmes de dimension $d > 1$. Pour un système de dimension $d = 1$ la transition se produit à $T = 0$. Par conséquent, $d = 1$ est connu pour être la dimension critique inférieure du modèle d'Ising.

Ce modèle indique qu'à basse température, les spins sont ordonnés et que la valeur du paramètre d'ordre m (magnétisation) est différente de zéro, alors qu'à haute température les spins sont désordonnés et m s'annule. Au passage de l'ordre au désordre, on peut identifier soit la température de Curie si le système présente essentiellement un ordre ferromagnétique, soit

la température de Néel si le système présente essentiellement un ordre antiferromagnétique. Par conséquent, ce modèle est le modèle de base le plus approprié pour étudier toutes les transitions ordre-désordre dans les composés magnétiques.

IV. Approximation du champ moyen :

La MFA est une méthode d'analyse utilisée en physique et en théorie des probabilités pour étudier le comportement de systèmes stochastiques vastes et complexes en les réduisant à un modèle simple. Par exemple, MFA peut être appliqué au modèle d'Ising dans l'éq. 58, car dans ce modèle, il y a un grand nombre de petits composants individuels qui sont des spins qui interagissent les uns avec les autres. L'idée moyenne de MFA est donc d'approcher l'effet de tous les autres spins sur un spin donné noté S_0 par un seul effet moyenné. Par conséquent, cette technique sert à réduire le problème d'un système multi-corps à un système à un seul corps.

La base de cette méthode théorique a été introduite pour la première fois par Weiss en 1907 dans le domaine de la physique statistique pour décrire les transitions de phase [104,105]. De nos jours, l'application de cette approche est également observée dans divers domaines tels que les modèles épidémiques [106], la théorie des files d'attente [107], la performance des réseaux informatiques et la théorie des jeux [108]. L'utilisation de cette méthode est étroitement requise par la difficulté de résoudre exactement les systèmes à n corps avec interactions, à l'exception du modèle d'Ising du plus proche voisin unidimensionnel qui peut être résolu exactement. La difficulté moyenne est donc le traitement de la combinatoire générée, lors du calcul de la fonction de partition, par des termes hamiltoniens lors de la sommation sur tous les états. Par conséquent, MFA est principalement utilisé pour résoudre ces problèmes combinatoires. Comme mentionné ci-dessus, dans le contexte de cette technique, le système à n corps est réduit à un problème à un corps en remplaçant l'effet de tous les autres spins du système sur un spin donné noté S_0 par un champ effectif, dans certains cas appelé également le champ moléculaire [109], qui se rapproche de l'effet moyen. Il convient de noter qu'il existe d'autres méthodes basées sur la même idée de MFA telles que l'approximation de Bragg-Williams [110], les modèles sur le réseau de Bethe [111], la théorie de Landau [112], la théorie des solutions de Flory-Huggins [113] et Scheutjens – Théorie de Fleer [114].

En raison de sa simplicité, MFA a été un outil puissant pour décrire un large éventail de phénomènes coopératifs dans les systèmes magnétiques où les interactions d'échange entre les spins peuvent être représentées par un champ moyen proportionnel au moment magnétique moyen. Cette approximation donne généralement des résultats qui décrivent approximativement le comportement des phénomènes considérés. Cependant, les résultats de l'MFA, comparés aux expériences, montrent des lacunes résultant essentiellement de la négligence des corrélations. A cet égard, plusieurs améliorations ont été recherchées par d'autres méthodes complémentaires qui partagent le même esprit [115].

Il est bien connu que le modèle d'Ising unidimensionnel du plus proche voisin peut être résolu exactement, et le résultat exact pour le modèle bidimensionnel a été présenté en 1944 [103], mais pour les systèmes tridimensionnels, il est presque impossible d'obtenir une solution exacte sans recourir à des approximations. À cet égard, l'MFA est toujours le premier recours pour essayer de construire une théorie qui se rapproche du problème. Afin de présenter cette approximation, on discute sa version la plus simple connue aussi sous le nom de théorie du champ moyen de Weiss.

Considérant le modèle d'Ising donné dans l'éq. 61, l'énergie d'une configuration donnée $\{S_i\}$, en l'absence de champ extérieur h , peut s'écrire comme suit :

$$E(\{S_i\}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (62)$$

Considérons toutes les interactions avec un spin S_k donné, la contribution de l'énergie par site peut être donnée par :

$$\epsilon(S_k) = -JS_k \sum_j^{n.NN} S_j \quad (63)$$

Où $n.NN$ représente le nombre de plus proches voisins j du site k .

Cette contribution peut être approchée en remplaçant les spins S_j par leur valeur moyenne comme suit :

$$\epsilon_{MFA}(S_k) = -J S_k \sum_j^{n.NN} \langle S_j \rangle = -h_e S_k \quad (64)$$

Où h_e est le champ effectif qui remplace la contribution énergétique :

$$h_e = JZm \quad (65)$$

Z représente le $n.NN$ spins égal à 4 dans un réseau carré simple et 6 dans un réseau cubique simple. m représente l'aimantation par spin, et est défini comme la valeur moyenne des spins par :

$$m = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_i \rangle = \langle S_k \rangle \quad \forall k \quad (66)$$

Par conséquent, pratiquement MFA est basé sur le remplacement de l'énergie dans l'éq. 66 par une énergie sans interactions où chaque spin du système subit un champ effectif h_e . De cette façon, la distribution de Boltzmann à un seul spin pour ce problème peut être directement donnée par :

$$P(S_k) = \frac{e^{-\beta \epsilon_{MFA}(S_k)}}{\sum_{S_k=\pm 1} e^{-\beta \epsilon_{MFA}(S_k)}} = \frac{e^{\beta h_e S_k}}{e^{\beta h_e S_k} + e^{-\beta h_e S_k}} \quad (67)$$

Une condition de cohérence doit être satisfaite : la valeur de l'aimantation prédite par la distribution de Boltzmann à un seul spin doit être égale à la valeur de notée dans l'expression du champ effectif h_e . Par conséquent:

$$m = \sum_{S_k=\pm 1} P(S_k) S_k = \frac{e^{\beta h_e} - e^{-\beta h_e}}{e^{\beta h_e} + e^{-\beta h_e}} = \tanh(\beta h_e) \quad (68)$$

Ainsi, l'équation du champ moyen pour l'aimantation est donnée par :

$$m = \tanh(\beta J Z m) \quad (69)$$

Il existe deux gammes de solutions pour cette équation. La première plage de solutions est pour $T > T_c$ où une seule solution est possible « $m = 0$ »; cette solution reflète la phase

paramagnétique dans le système. Alors que la deuxième gamme de solutions est pour $T < T_c$ où trois solutions sont possibles : « $m = 0$ » et « $m = \pm|m|$ ». T_c peut être déterminé à partir des solutions $|m| > 0$ qui apparaissent lorsque la pente $\tanh(\beta Jzm)$ est supérieure à un :

$$\frac{d}{dm}\tanh(\beta Jzm)|_{m=0} > 1 \quad (70)$$

Le développement de la fonction pour un petit argument est donné par :

$$\tanh x \approx x - \frac{x^3}{3} \quad (71)$$

Seul le premier terme à ce stade est réellement nécessaire, la condition (70) est donc $\beta JZ > 1$, ce qui donne, en se souvenant $\beta = 1/k_B T$, pour $k_B = 1$

$$T_c = ZJ \quad (72)$$

En outre, le comportement critique peut également être décrit par d'autres paramètres appelés exposants critiques qui peuvent être déterminés à l'aide de la technique MFA. Dans ce travail, l'identification de ces paramètres a été limitée uniquement au MCS qui fournit des résultats plus précis que le MFA. Il faut noter que les exposants critiques sont indépendants du système. Pour les systèmes indépendants comme les fluides, les alliages binaires et de nombreux aimants, les valeurs de certains exposants critiques ont été trouvées égales à $\beta = 0,32$, $\gamma = 1,23$ et $\nu = 0,63$ en trois dimensions [116], ce qui fait référence à la classe d'universalité qui était un mystère pendant de nombreuses années.

Dans les chapitres suivants, MFA a été appliqué sur la Fe_3S_4 et la Fe_7S_8 qui ont été modélisées comme un système de spin mixte pour étudier l'aimantation et les diagrammes de phase concernant les différents couplages d'échange qui déterminent son comportement.

V. La simulation Monte Carlo

Les simulations numériques sur ordinateur, telles que Monte Carlo, sont donc une méthode complémentaire importante sur cette voie pour une compréhension plus approfondie des systèmes physiques complexes tels que le spin, les verres de spin, les phénomènes critiques et les transitions de phase ordre-désordre ou de problèmes biologiquement motivés tels que repliement des protéines. De plus, les problèmes statistiques quantiques dans la matière condensée ou le vaste domaine de la physique des particules élémentaires et de la gravité

quantique sont d'autres cas majeurs qui, après des cartographies appropriées, s'appuient également sur des techniques de simulation classiques [117,118].

Il convient de rappeler que le domaine des phénomènes critiques et des transitions de phases magnétiques est l'un des principaux sujets des physiciens théoriques et expérimentaux de la matière condensée [98,99,119]. Récemment, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude des propriétés magnétiques et des transitions de phase de modèles magnétiques décrivant des systèmes magnétiques, en lien avec l'élaboration de matériaux magnétiques utilisés dans des applications technologiques [120]. En l'absence de solutions analytiques exactes résultant des difficultés mathématiques impliquées dans le traitement théorique des problèmes de transition de phase, la plupart de ces transitions ont été interprétées dans le cadre de théories basées sur certaines approximations. Par conséquent, les propriétés magnétiques et les transitions de phase de ces systèmes ont été largement étudiées à l'aide de différentes techniques, notamment l'approximation du champ moyen (MFA) [99,104,119], la théorie du champ effectif [121], l'approximation des amas finis [122,123], groupe de renormalisation [124], développements en série [125] et simulations Monte Carlo [118,126]. Cependant, il n'est pas exagéré de dire que les simulations de Monte Carlo sont les plus précises et les plus puissantes parmi ces méthodes dans ce domaine.

D'un autre côté, il convient de souligner que tous les systèmes magnétiques n'ont pas nécessairement de transition de phase. L'existence d'une transition de phase dépend, en général, de paramètres très généraux tels que la dimension de l'espace, la nature de l'interaction entre les particules et la symétrie du système. Afin de caractériser une phase, un paramètre d'ordre est défini en fonction de la symétrie du système étudié. Un paramètre de bon ordre doit être non nul dans une phase, généralement au-dessus du point critique, et nul ailleurs. Dans le cas du système magnétique subissant une transition de phase, le paramètre d'ordre est l'aimantation [98,99,119].

1. Le concept de base de la méthode Monte Carlo : échantillonnage d'importance

Généralement, le moyen idéal pour calculer la valeur attendue ($\langle Q \rangle$) d'une quantité observable (Q), telle que l'aimantation dans un modèle magnétique, ou l'énergie interne dans un modèle de gaz, en faisant la moyenne de la quantité d'intérêt sur tous les états du système dans l'espace des phases, qui est dans l'ensemble canonique, écrit comme

$$\langle Q \rangle = \sum_{states} Q e^{-\beta \mathcal{H}/Z} \quad (73)$$

avec la sommation couvrant tous les états possibles du système (l'espace d'état peut être continu ou discret). Z représente la fonction de partition. Comme d'habitude $\beta = 1/k_B T$ désigne la température inverse fixée par un bain de chaleur externe, k_B est la constante de Boltzmann, $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien du système, codant les détails des interactions qui peuvent être courtes, à moyenne ou longue portée. En général, les degrés de liberté pourraient être des variables de champ continues ou discrètes telles qu'un champ de jauge ou la variable de hauteur d'une surface cristalline, des spins continus ou discrets.

Pour un modèle d'Ising, avec deux états de spin, sur un réseau de N sites, la somme est sur 2^N configurations dans l'espace des phases. C'est un nombre qui augmente très rapidement avec N rendant le calcul de la fonction de partition, qui somme un très grand nombre d'états, et par conséquent, les valeurs attendues dans l'éq. 73 deviennent des tâches très difficiles voire plus impossibles. Contrairement aux techniques standards utilisées pour l'évaluation des intégrales, un échantillonnage aléatoire naïf des configurations de spin $\{\sigma\}$ et leur pondération appropriée selon l'éq. 73 donnent également une estimation très peu fiable de la moyenne requise. Ici, le problème est que la région pertinente dans l'espace de phase de grande dimension est relativement étroite et donc trop rarement touchée par un échantillonnage aléatoire. En fait, seules les configurations de spin dans cette région pertinente sont importantes pour déterminer les moyennes. Par conséquent, il serait utile de restreindre l'échantillonnage, uniquement, à ces configurations importantes. Cette solution au problème d'échantillonnage est connue depuis longtemps sous le nom d'échantillonnage d'importance [127].

L'idée de base de l'échantillonnage d'importance est de mettre en place une chaîne de Markov appropriée qui dessine des configurations non pas au hasard mais en fonction de leur poids de Boltzmann :

$$\mathcal{P}^{eq}(\{\sigma_i\}) = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\{\sigma_i\})}}{Z} \quad (74)$$

Une chaîne de Markov définit des règles stochastiques pour les transitions d'un état à un autre à condition que la probabilité de la nouvelle configuration ne dépende que de l'état précédent

mais pas de l'histoire de toute la trajectoire dans l'espace d'états, c'est-à-dire qu'elle est presque locale dans temps. Symboliquement, cela peut être écrit comme,

$$\left\{ \dots \xrightarrow{W} \{\sigma_i\} \xrightarrow{W} \{\sigma_i\}' \xrightarrow{W} \{\sigma_i\}'' \xrightarrow{W} \dots \right\} \quad (75)$$

Ici, la probabilité de transition W doit satisfaire les conditions suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} (i) \ W(\{\sigma_i\} \rightarrow \{\sigma_i\}') \geq 0 \text{ pour } \{\sigma_i\}, \{\sigma_i\}' \\ (ii) \ \sum_{\{\sigma_i\}'} W(\{\sigma_i\} \rightarrow \{\sigma_i\}') = 1 \text{ pour } \{\sigma_i\} \\ (iii) \ \sum_{\{\sigma_i\}} W(\{\sigma_i\} \rightarrow \{\sigma_i\}') P^{eq}(\{\sigma_i\}) = P^{eq}(\{\sigma_i\}') \text{ pour } \{\sigma_i\}' \end{array} \right\} \quad (76)$$

D'après la condition (iii) nous voyons que la distribution de Boltzmann désirée P^{eq} est un point fixe de W (vecteur propre de W avec valeur propre unitaire). Une condition suffisante un peu plus simple est l'équilibre détaillé,

$$P^{eq}(\{\sigma_i\}) W(\{\sigma_i\} \rightarrow \{\sigma_i\}') = P^{eq}(\{\sigma_i\}') W(\{\sigma_i\}' \rightarrow \{\sigma_i\}) \quad (77)$$

En sommant sur $\{\sigma_i\}$ et en utilisant la condition (ii), la condition plus générale (iii) suit. Après une période d'équilibration initiale, les valeurs attendues peuvent être estimées comme une moyenne arithmétique sur la chaîne de Markov de longueur n , par exemple,

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{\{\sigma_i\}} \mathcal{H}(\{\sigma_i\}) p^{eq}(\{\sigma_i\}) \approx \frac{1}{n} \sum_{j=i}^n \mathcal{H}(\{\sigma_i\}_j) \quad (78)$$

Où $\{\sigma_i\}_j$ désigne la configuration de spin au « temps » j .

2. Algorithme de Metropolis

De nombreux algorithmes de mise à jour concrets différents peuvent satisfaire les conditions générales de la chaîne de Markov (i)–(iii). La première règle de mise à jour et la plus flexible est l'algorithme classique de Metropolis [128], qui est conceptuellement beaucoup plus simple et, comme principal mérite, applicable de manière assez universelle. Cet algorithme est applicable dans pratiquement tous les cas (interactions réseau/hors réseau, discret/continu,

courte portée/longue portée, etc.) On propose ici une mise à jour pour un seul degré de liberté qui est le spin et accepte cette proposition avec probabilité

$$W(\{\sigma_i\}_{old} \rightarrow \{\sigma_i\}_{new}) = \begin{cases} 1 & E_{new} < E_{old} \\ e^{-\beta(E_{new}-E_{old})} & E_{new} \geq E_{old} \end{cases} \quad (79)$$

où E_{old} et E_{new} désignent l'énergie de l'ancienne et de la nouvelle configuration de spin $\{\sigma_i\}_{old}$ et $\{\sigma_i\}_{new}$, respectivement, où $\{\sigma_i\}_{new}$ ne diffère de $\{\sigma_i\}_{old}$ que localement par un degré de liberté modifié. Avec ce choix de probabilités de transition, le système tend asymptotiquement (lorsque la chaîne d'états de Markov $n \rightarrow \infty$) vers un état stationnaire dans lequel la probabilité d'une configuration donnée est $e^{-\beta E\{\sigma\}}$

Pour décider si une mise à jour proposée doit être acceptée ou non, si la mise à jour proposée abaisse l'énergie, elle est toujours acceptée. En revanche, lorsque la nouvelle configuration a une énergie plus élevée, la mise à jour doit encore être acceptée avec une certaine probabilité. Par conséquent, on tire un nombre aléatoire uniformément distribué $[0,1)$, et si $W \leq r$, le nouvel état est accepté. Sinon, on garde l'ancienne configuration et on continue avec la rotation suivante.

La mise en œuvre pratique de l'algorithme Metropolis est très simple et elle est donnée comme suit,

- 1- Définir un réseau de spin de N sites associé à la taille de réseau L.
- 2- Définir N variables sont : une matrice qui prend les valeurs de spin
- 3- Appliquer les conditions aux limites périodiques.
- 4- Choisir la plage de température et son pas de variation ΔT
- 5- Sélectionnez la configuration initiale.
- 6- L'état initial à $T + \Delta T$ est l'état d'équilibre de T
- 7- Sélectionnez une rotation, de manière aléatoire ou séquentielle, à mettre à jour.
Retournez-le et calculez le changement d'énergie associé $\Delta E = E_f - E_i$ et sa probabilité W
- 8- Sélectionnez un nombre aléatoire r et acceptez la mise à jour, uniquement, si $\Delta E \leq 0$ ou $W \leq r$ Si la mise à jour locale est acceptée. Les changements d'énergie et de magnétisation associés doivent être calculés.
- 9- Répétez les étapes (7-9) jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint.

10- Après l'équilibre thermique, répétez les étapes (7-9) n fois afin de calculer les mesures et les moyennes.

11- Modifiez la température par ΔT et les étapes (6-11) jusqu'à ce que la température atteigne son extrême.

a. Les mesures:

Une fois que le système a atteint l'équilibre, les quantités les plus intéressantes doivent être mesurées. Pour le modèle d'Ising, l'algorithme Metropolis est utilisé pour calculer les grandeurs thermodynamiques d'intérêt. Ainsi, l'aimantation, la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique respectivement par :

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i \quad (80)$$

$$\chi = \beta N (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2) \quad (81)$$

$$C_v = \beta^2 (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) / N \quad (82)$$

De plus, afin d'obtenir une bonne estimation de la température critique T_c l'algorithme de Metropolis sera utilisé pour calculer le cumulante de Binder (U) [129] pour différentes tailles. Celui-ci sera utilisé pour déterminer la valeur de T_c de manière indirecte à travers la courbe de l'aimantation en fonction de la température. Cette quantité est donnée par:

$$U_4 = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3 \langle m^2 \rangle^2} \quad (83)$$

Où N est le nombre total de rotations correspondant à la taille du réseau L.

Enfin, il convient de noter que pour calculer les propriétés magnétiques du matériau réel, la constante de couplage J et les autres termes, comme l'anisotropie magnétique, dans l'hamiltonien doivent d'abord être déterminés par des moyens expérimentaux ou théoriques. En fait, dans nos travaux, nous avons utilisé les calculs DFT pour calculer ces termes dans le cadre du modèle d'Ising avec un spin supérieur à deux états [130,131]. Ces calculs peuvent être étendus à l'étude du matériau magnétique décrit par le modèle classique de Heisenberg et déterminer à côté de ses propriétés magnétiques les exposants critiques.

b. Détails pratiques et analyse des données :

Cette section est consacrée à mettre en évidence quelques remarques sur la mise en œuvre pratique de la méthode Metropolis et l'analyse des données :

- 1- Configuration initiale. En principe, la configuration initiale ne devrait pas influencer la configuration finale. Cependant, l'équilibre peut être atteint plus rapidement si une configuration initiale appropriée est choisie.
- 2- Sélectionnez les degrés de liberté. Il existe de nombreuses manières différentes de choisir les degrés de liberté à mettre à jour. Ils peuvent être choisis au hasard ou selon une permutation aléatoire, qui peut être mise à jour de temps en temps. Mais un simple ordre séquentiel fixe est également autorisé. Dans les modèles en treillis, on peut également mettre à jour d'abord tous les sites impairs puis tous les sites pairs, ce qui est le choix habituel dans les codes vectorisés. Un balayage est terminé lorsqu'en moyenne⁴ pour tous les degrés de liberté une mise à jour a été proposée. Le comportement qualitatif de l'algorithme de mise à jour n'est pas sensible à ces détails, mais ses performances quantitatives dépendent du choix du schéma de mise à jour.
- 3- Conditions aux limites. Différentes conditions aux limites sont utilisées. Dans des conditions aux limites périodiques, le système est répété périodiquement dans toutes les directions pour imiter un système infini. Alternativement, les conditions aux limites libres sont utilisées pour décrire le système fini comme les nanoparticules. Alors que les systèmes semi-finis peuvent être décrits par les deux conditions aux limites comme la surface, le système multicouche, le nano-fil et le nano-tube.
- 4- Effets de taille finie. Les réseaux, considérés dans les simulations de Monte Carlo, comme des outils numériques limités par la mémoire informatique, doivent avoir une taille finie (L) alors que les propriétés macroscopiques sont généralement intéressées. Afin de prendre la limite de L à ∞ , on calcule, généralement, une moyenne pour plusieurs tailles de réseau différentes, puis on extrapole la moyenne à L infini.
- 5- Nombres aléatoires : dans les simulations informatiques, les nombres aléatoires sont générés au moyen de générateurs de nombres pseudo-aléatoires (RNG), qui produisent des nombres (plus ou moins) uniformément distribués dont les valeurs sont très difficiles à prédire – en utilisant une règle déterministe. En d'autres termes, étant donné une séquence finie de nombres pseudo-aléatoires ultérieurs, il devrait être (presque) impossible de prédire le prochain ou même de deviner la règle déterministe sous-jacente à leur génération. La qualité d'un RNG est ainsi mesurée par la difficulté

à dériver sa règle déterministe sous-jacente. Les exigences connexes sont l'absence de tendances (corrélations) et une très longue période. En outre, un RNG doit être portable entre différentes plates-formes informatiques et, très important, il doit produire des résultats reproductibles à des fins de test. La conception des GNA est une science en soi, et beaucoup de choses peuvent mal tourner avec eux. En guise de recommandation, il vaut mieux ne pas trop expérimenter avec un RNG sophistiqué que l'on a récupéré quelque part sur le Web, par exemple, mais s'appuyer sur des routines bien testées et bien documentées.

- 6- Erreurs statistiques. Pour obtenir des résultats fiables, il faut faire une moyenne sur des pas beaucoup plus grands que le nombre sur lequel les états de Monte Carlo sont corrélés. Cela devient plus difficile près du point critique en raison du ralentissement critique.

Enfin, il convient de mentionner qu'il existe deux autres algorithmes de mise à jour locale (ou single spin flip), qui sont également largement utilisés de nos jours, sont les algorithmes de bain de chaleur et de Glauber [132]. À côté de ces algorithmes de mise à jour locale, il existe une autre classe d'algorithmes appelés algorithmes de mise à jour non locale (cluster) Comme wolf [133], Swendsen-Wang [134]. Les deux classes satisfont aux conditions générales de la chaîne de Markov (i)–(iii) et chacune l'algorithme et la classe a ses inconvénients et ses avantages.

**Chapitre 3 : L'étude des propriétés
physiques du composé Fe_7S_8 par les
méthodes: Ab-initio, Champ Moyen
et Monte Carlo**

Chapitre 3 : L'étude des propriétés physiques du composé Fe_7S_8 par les méthodes: Ab-initio, Champ Moyen et Monte Carlo

I. Introduction :

La Pyrrhotite monoclinique Fe_7S_8 est un sulfure de fer naturel formé dans la croûte terrestre [135]. Cette Pyrrhotite contribue à l'aimantation des roches et utilisée dans les études paléomagnétiques comme indicateur des inversions du champ magnétique de la Terre [136]. Au laboratoire, le Fe_7S_8 a été synthétisé par des réactions à l'état solide dans des tubes de quartz sous vide [135] et également par la technique du tube de silice [137].

La structure nanobiscuit de $\text{Fe}_7\text{S}_8@\text{C}$ est composée du noyau Fe_7S_8 et une couche de carbone constitue la coque, qui présente des capacités spécifiques élevées, d'excellentes capacités de vitesse et un cycle stable. Des études antérieures prouvent clairement que ces matériaux avec une structure en biscuit bien conçue peuvent être utilisés comme anodes pour les batteries lithium-ion et sodium-ion [138,139]. Dans la référence [140] le nanomatériau Fe_7S_8 a été produit et exploité pour l'élimination des ions Pb^{2+} et Cu^{2+} qui se trouvent dans des solutions aqueuses, il a été montré que le taux d'élimination en pourcentage augmente avec l'augmentation de la température. La Pyrrhotite a également été utilisée pour éliminer l'arsénite et l'arséniate des solutions aqueuses [141]. Un autre matériau sulfuré, la pyrite FeS_2 , a également été étudié dans le but d'améliorer les applications de l'énergie solaire [142] puisqu'il fonctionnait comme une cellule solaire photoélectrochimique, montrant le comportement stable sous éclairage. Les microsphères FeS_2 ont été analysées par les micrographies électroniques à balayage et à transmission, les spectres d'absorption démontrant l'absorbance élevée dans la région visible. Ces résultats indiquent que le FeS_2 est un matériau candidat prometteur pour l'application d'absorption solaire [143]. La résonance ferromagnétique a été appliquée pour étudier les échantillons naturels de Fe_7S_8 . En particulier, il a été démontré que la Pyrrhotite n'est pas un bon absorbeur de résonance ferromagnétique, au moins aux basses fréquences [136]. L'expansivité thermique d'un monocristal naturel de Pyrrhotite a été mesurée, en utilisant la technique des jauges de contrainte où il a été démontré que l'anisotropie dans cette Pyrrhotite peut provenir du champ de contrainte anisotrope qui est produit par la dépendance en température des constantes élastiques [144]. Les nanofeuillets ultrafins de Pyrrhotite Fe_7S_8 avec des états de valence mixtes et une conductivité métallique

se sont avérés efficaces pour les électrocatalyseurs de la réaction de dégagement d'oxygène avec des sites Fe hautement actifs [145].

Il a été également prouvé que le composé Fe_7S_8 [135,146] a une superstructure en couches du type NiAs avec des couches de Fer et de Soufre alternativement. Les plans contenant des atomes de Soufre sont complets. Un huitième des sites de Fer sont vacants. Les superstructures apparaissent à partir de l'ordre des lacunes dans certaines couches de Fer. Plus précisément, le composé Fe_7S_8 présente deux types de superstructures : la monoclinique, 4C, et l'hexagonale, 3C. La structure de la Pyrrhotite de type 3C hexagonal a été déterminé à partir de l'analyse des données d'intensité monocristalline tridimensionnelle. Cette structure est composée de 12 unités de sous-cellules empilées en trois couches sur quatre. Les lacunes dans les sites Fe sont ordonnées et confinées à des couches alternées d'atomes de Fer, normales à c [147]. Parallèlement, il a été montré par des mesures de diffraction des neutrons que la structure monoclinique Fe_7S_8 possédait une structure 4C, similaire à celle de NiAs, dans laquelle le cation occupe complètement les couches en alternance avec les couches déficientes en cations [148]. Concernant la structure magnétique, il existe des couches alignées ferromagnétiquement avec le couplage antiferromagnétique entre des couches adjacentes. La structure électronique et magnétique de ce sulfure lacunaire fait encore débat. Par exemple, on ne sait pas encore si les deux ions Fe^{3+} les ions Fe^{2+} coexistent ou si seuls les ions Fe^{2+} sont présents dans ce composé. Le dichroïsme circulaire magnétique aux rayons X aux bords Fe $L_{2,3}$ de l'échantillon Fe_7S_8 démontre, en cohérence avec les calculs de multiplets, que le Fer n'est présent que sous la forme de Fe^{2+} [149]. Parallèlement, les résultats de la spectrométrie photoélectronique aux rayons X démontrent que le Fe_7S_8 est composé à la fois des états Fe^{2+} et Fe^{3+} [138].

Afin d'étudier théoriquement les propriétés magnétiques et les transitions de phase des systèmes magnétiques [150–154] de nombreux travaux ont étudié le modèle d'Ising mixte [155–157] en utilisant différentes méthodes d'approximation telles que l'approximation de champ moyen (MFA) et la simulation de Monte Carlo (MCS). [151,154,158–164].

Dans ce chapitre, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Fe_7S_8 ont été étudiées. Dans la deuxième section, nous définissons le modèle théorique en utilisant la méthode ab-initio. Pour ce faire, le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et de la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le package WIEN2K est exécuté. Dans la troisième section, les

diagrammes d'états de phase et fondamentaux du modèle d'Ising à spin mixte proposé ont été tracés et discutés. Les détails et les résultats numériques de MFA sont présentés dans la quatrième et la cinquième section, la MCS ont été utilisés pour étudier les propriétés magnétiques de Fe_7S_8 et les résultats ont été discutés dans la sixième partie. Enfin, une conclusion est donnée dans la dernière section.

II. Modèle théorique et formalisme :

1. Le calcul Ab-initio : étude de la densité d'état :

Des calculs Ab-initio ont été utilisés pour l'analyse du DOS électronique dans le cadre du GGA. La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le package WIEN2k [165,166]. 1000 k points ont été utilisés pour calculer les intégrales dans la zone de Brillouin irréductible et qui assure la convergence énergétique optimal [167,168]. La coupure d'onde plane a été prise de manière à avoir $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 7$ où RMT désigne le rayon moyen des sphères du muffin-tin et K_{max} signifie la valeur maximale du vecteur d'onde, $K = k + G$. La stabilité de l'énergie totale du système à 10^{-5} Ry a été considérée comme le critère de convergence des calculs auto-cohérents.

Nos calculs sont basés sur la structure de Fe_7S_8 proposée par le chercheur Bertaut [146]. Cette structure est donnée dans les Figures 3-1. Le composé a une structure monoclinique Pyrrhotite de type 4C avec le groupe spatial C2/c. La position des atomes de Fer et de Soufre a été prise comme dans la structure idéale de type NiAs. Tous les atomes de Fer se situent entre six atomes de Soufre avec des arrangements octaédriques et entre d'autres atomes de Fer. Les atomes de Soufre sont coordonnés par cinq atomes de Fer, qui sont situés dans les coins d'un prisme trigonal avec un site vacant dans l'un des coins. Seul le Soufre S(4) est coordonné par six atomes de Fer.

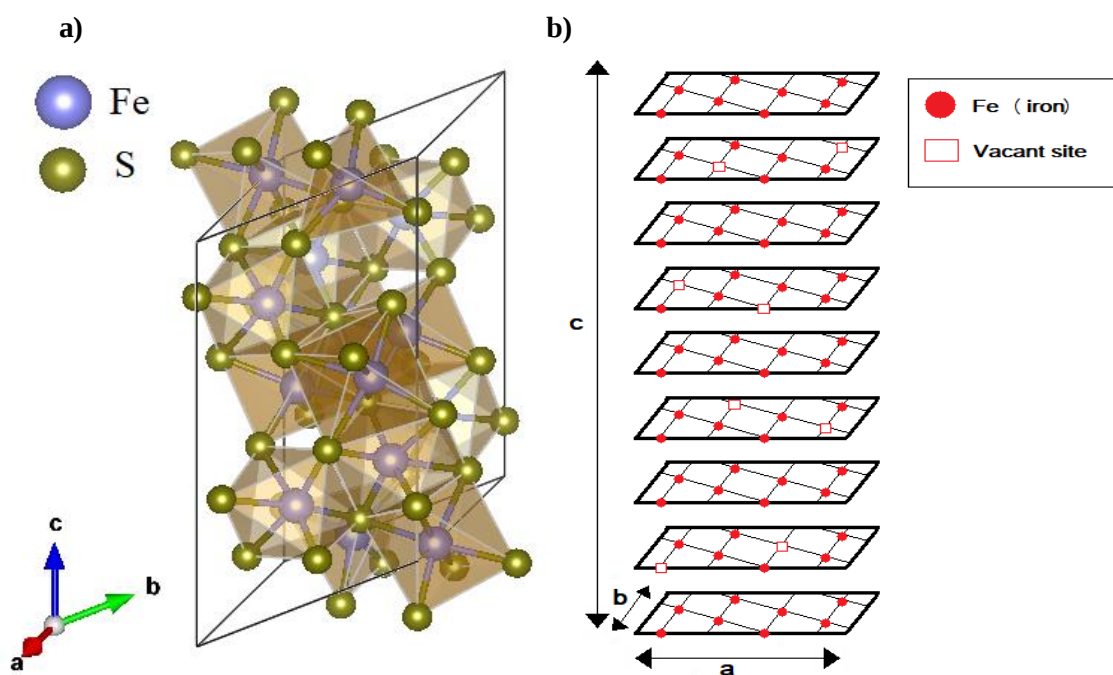


Figure 3-1: a) La géométrie de la structure cristalline de la Pyrrhotite Monoclinique Fe_7S_8 et b) la structure magnétique.

Distances	
Fe(1)-S	2,446Å
Fe(2)-S	2,449Å
Fe(3)-S	2,486Å
Fe(4)-S	2,444Å
tous Fe-Fe sauf Fe(3)-Fe(3)	3,1Å
Fe(3)-Fe(3)	2,944Å
Fe(4)-Fe(3)	2,868Å
Fe(2)-Fe(1)	2,956Å
Fe(3)-Fe(2)	2,911Å

Tableau 3-1: Les distances des liaisons ioniques.

Angles	
Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	174,06°
Fe(2)-Fe(3)-Fe(1)	166,05°
Fe(3)-Fe(1)-Fe(3)	167,71°

Tableau 3-2: Les angles des liaisons ioniques.

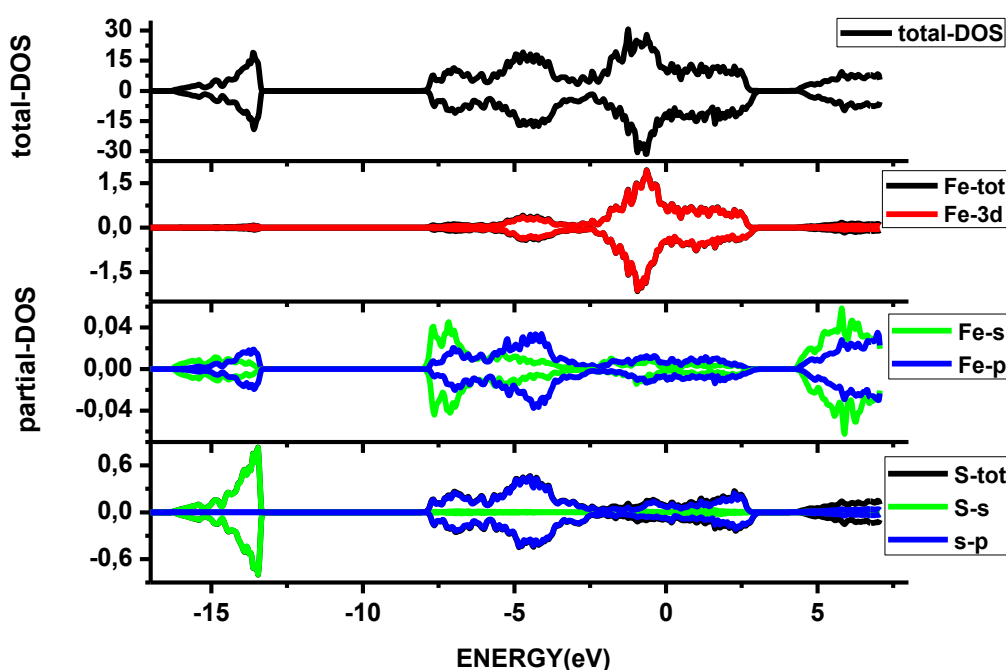


Figure 3-2: Les densités électroniques totales et partielles du composé Fe_7S_8 .

Le DOS a été calculé afin d'étudier la nature du système Fe_7S_8 et la nature de la distribution des électrons dans les bandes de valence et de conduction. La Figure 3-2 représente le DOS total calculé de Fe_7S_8 et le DOS partiel pour les atomes individuels Fe et S respectivement, en utilisant GGA.

La bande de valence se compose principalement d'orbitales Fe-3d et S-3p de -8 à 2 eV, tandis que la bande S-3p est située de -17 eV à -12,5 eV. La bande de conduction est dominée par des contributions plus faibles des états S-3p. En effet, les atomes de Fe sont responsables du magnétisme dans le composé. L'asymétrie des états de spin, « up » et « down » confirme que la structure est magnétique. L'absence de bande interdite prouve le caractère métallique de la structure Fe_7S_8 . La bande de valence contient des états dispersifs car les bandes sont très proches et par conséquent les électrons se déplacent facilement d'une bande à l'autre. Cependant, dans la bande de conduction, un électron doit avoir une valeur d'énergie cinétique pour passer d'une bande à l'autre. Le moment magnétique total est de $3.970 \mu_B$; cette valeur est approximativement égale au moment magnétique donné par la référence [148].

2. L'Hamiltonien du système:

Les composés Fe ($[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$) et S ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$) constituent la structure du matériau Fe_7S_8 (voir Figure 1-a). À partir des calculs utilisant Wien2K et en regardant les occupations sur

site, ainsi que les états de spin, on montre qu'il existe différents états d'oxydation $\frac{2}{7}\text{Fe}^{3+}$, $\frac{5}{7}\text{Fe}^{2+}$ et 8S^{2-} . Le taux d'occupation et la magnétisation qui sont donnés par la DFT permettent de distinguer les différents états d'oxydation des métaux 3D. Le moment magnétique de ce composé provient uniquement du Fe^{2+} avec des valeurs de spin $S=2$ et Fe^{3+} avec une valeur de spin $\sigma = 5/2$. D'après les résultats des études de diffraction neutronique [13] qui ont montré que les moments magnétiques des atomes de Fer sont disposés de manière ferromagnétique à l'intérieur de chaque couche, mais couplés de manière antiferromagnétique entre les couches adjacentes.

Compte tenu des trois types de positions de Fe dans ce système, Fe_1^{2+} , Fe_2^{2+} et Fe^{3+} , on a trois sous-réseaux, pour lesquelles trois interactions d'échange différentes sont considérées. La distinction des trois sous-réseaux est déterminée par le nombre différent de voisins les plus proches entre eux dans chaque sous-réseau. De plus, l'anisotropie magnétique de ce matériau a été montrée dans nos calculs Ab-initio.

Ainsi, afin d'étudier la transition de phase et les propriétés magnétiques du Fe_{1-x}S comme nous utilisons le modèle d'Ising à spin mixte [169–175] avec le paramètre de champ cristallin comme énergie appropriée. Notre système peut être décrit par l'Hamiltonien suivant:

$$H = -J_{S_1-\sigma} \sum_{\langle ik \rangle} S_{1i} \sigma_k - J_{\perp} \sum_{\langle ij \rangle} S_{1i} S_{2j} - J_{\sigma-\sigma} \sum_{\langle kl \rangle} \sigma_k \sigma_l - \Delta_s \sum_i (S_i)^2 - \Delta_{\sigma} \sum_k (\sigma_k)^2 \quad (1)$$

Où S_{1i} , S_{2j} et σ_k sont les spins des trois sous-réseaux du système, $\sum_{\langle ij \rangle}$ désigne la somme sur les plus proches voisins des sites i et j et $J_{S_1-\sigma} > 0$ est l'interaction d'échange ferromagnétique entre les spins σ et S_1 qui provient de l'interaction $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$. $J_{\perp}$ est l'interaction d'échange antiferromagnétique entre les spins S_1 et S_2 qui provient de l'interaction des couches adjacentes $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ et $J_{\sigma-\sigma} > 0$ est l'interaction ferromagnétique d'échange de spin $\sigma - \sigma$ de $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$. Les paramètres Δ_s et Δ_{σ} sont les champs cristallins sur les sites Fe^{2+} et Fe^{3+} respectivement.

Le champ cristallin est la forme la plus largement adoptée dans les modèles de spin quantiques pour décrire les anisotropies dans les systèmes magnétiques comme par exemple dans la référence [176,177]. Dans notre calcul, différentes valeurs de Δ_s et Δ_{σ} sont choisies afin de voir l'effet du champ cristallin sur les propriétés du système. En effet, le champ cristallin négatif nous donne le plus petit état de spin et le positif donne les plus grandes valeurs de spin.

III. Diagrammes de phases et état fondamental du système :

A la temperature $T/K_B J_{\sigma-\sigma}=0$, les états fondamentaux du système décrit par l'hamiltonien (1) sont obtenus par le calcul pour la comparaison des énergies de toutes les phases possibles de (S_1, S_2, σ) . Les valeurs de spin possibles qui peuvent prendre les valeurs de spin de $\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$, et celles de S_1 et S_2 sont $\pm 2, \pm 1, 0$. Les résultats des calculs révèlent qu'il y a 17 phases stables données par le Tableau 3-3 ci-dessous:

Code	Configuration correspondante de (S_1, S_2, σ)
A	(2, -2, 5/2)
B	(2, 2, 5/2)
C	(2, -2, -5/2)
D	(2, 2, -5/2)
G	(2, -1, -5/2)
I	(2, 0, -5/2)
J	(2, -1, 5/2)
K	(2, 0, 5/2)
L	(2, 1, 5/2)
M	(1, 1, 5/2)
N	(1, 1, -5/2)
Brown	(0, 0, 5/2)
P	(2, 1, -5/2)
Yellow	(1, -1, 5/2)
Green	(1, -1, -5/2)
Blue	(1, 0, 5/2)
Red	(1, 0, -5/2)

Tableau 3-3: Code de chaque configuration.

Les diagrammes de phases, donnés sur les Figures 3-3-a et 3-3-b, montrent les régions de stabilité pour chaque phase (S_1, S_2, σ) dans le plan $(J_{\perp}, J_{S_1-\sigma})$. Les Figures 3-3 sont réalisées pour $J_{\sigma-\sigma} = 1$ en tant que valeurs arbitraires et pour $\Delta_s = \pm 1$ et $\Delta_{\sigma}=1$.

On retrouve quatre phases sur la Figure 3-3-a : trois phases ferromagnétiques A, C et D, et une ferrimagnétique B. Les phases se séparent par des lignes de coexistence avec les mêmes phases d'énergie. Le point critique Γ_1 ($J_{\perp}=0, J_{S_1-\sigma} = 0$) sépare deux régions: pour $J_{\perp} < 0$ on trouve trois transitions de phase (de D vers C), (de C vers A) et (de A à B), lorsque $J_{S_1-\sigma}$ augmente. Pour $J_{\perp} > 0$ une seule transition de phase D vers B est possible. Cependant, au point critique Γ_1 les quatre phases (A, B, C et D) coexistent.

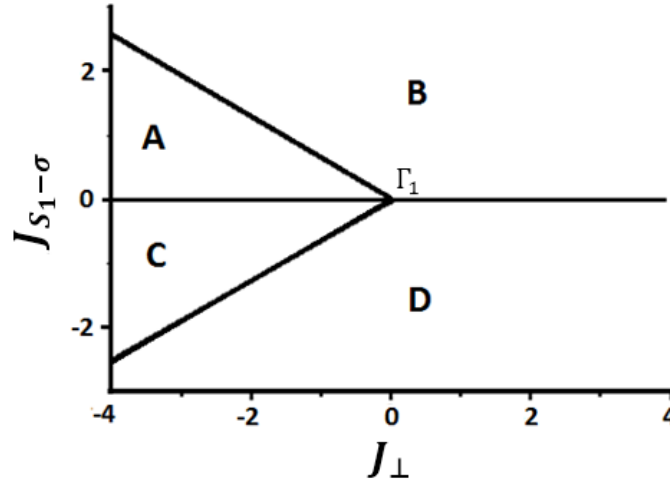


Figure 3-3-a: Le diagramme de phase du système de $\Delta_s = \Delta_\sigma = 1$ et $J_{\sigma-\sigma} = 1$.

La Figure 3-3-b montre dix-sept phases stables : onze phases sont ferrimagnétiques A, C, D, G, I, P, J, N, jaune, vert et rouge, et six phases ferromagnétiques B, K, L, M, marron et bleu. Comme sur la Figure 3-a, les phases se séparent par des lignes de coexistence avec les mêmes énergies de phases. On observe deux points critiques Γ_2 à $(J_\perp = -3.5, J_{S1-\sigma} = 0)$ où coexistent cinq phases (A, C Jaune, Marron et Vert), et Γ_3 à $(J_\perp = 3, J_{S1-\sigma} = 0)$ où coexistent trois phases (B, D et Marron). Lorsque $J_{S1-\sigma} > 0.1$ il y a huit phases (A, J, K, L, B, M, Bleu et Jaune). Lorsque $J_{S1-\sigma} < -0.1$, il y a huit phases ferrimagnétiques (C, G, I, P, D, N, Rouge et Vert). Pour $-0.1 < J_{S1-\sigma} < 0.1$ et $-3 < J_\perp < 3$, la phase ferromagnétique stable est Marron.

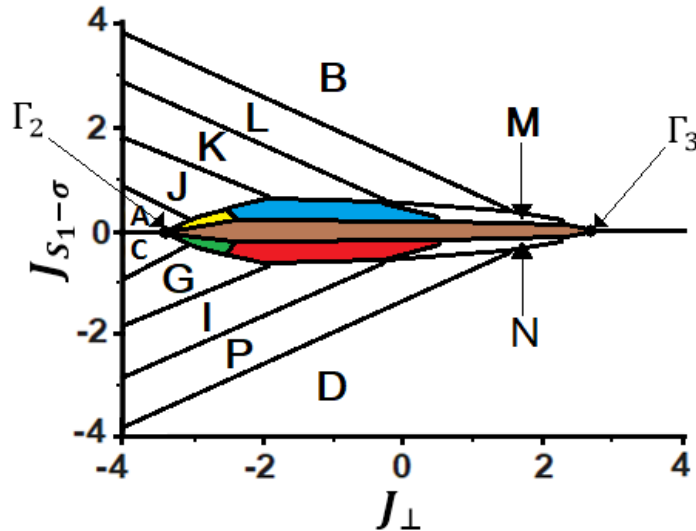


Figure 3-3-b: Le diagramme de phase du système de $\Delta_s = -1, \Delta_\sigma = 1$ et $J_{\sigma-\sigma} = 1$.

L'approximation du champ moyen a été utilisée pour explorer le comportement magnétique qualitatif du système étudié en fonction de la température et comparer avec les résultats de la

section précédente. La méthode variationnelle, dans laquelle les corrélations entre les spins ont été négligées, était basée sur l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov pour l'énergie libre exacte F par site du système à N corps [178,179]:

$$F \leq F_0$$

Où

$$F_0 = -K_B T \ln(Z_0) + \langle H - H_0 \rangle_0 \quad F_0 \text{ est}$$

$$H_0 = H_0^{S1} + H_0^{S2} + H_0^\sigma$$

Où H_0^{S1} , H_0^{S2} et H_0^σ sont les hamiltoniens effectifs correspondant aux trois sous-réseaux du modèle:

$$H_0^{S1} = -h_1^{S1} \sum_i S_{1i} - h_2^{S1} \sum_i S_{1i} - \Delta_s \sum_i (S_{1i})^2,$$

$$H_0^{S2} = -h_1^{S2} \sum_i S_{2i} - h_2^{S2} \sum_i S_{2i} - \Delta_s \sum_i (S_{2i})^2$$

et

$$H_0^\sigma = -h_1^\sigma \sum_k \sigma_k - h_2^\sigma \sum_k \sigma_k - \Delta_\sigma \sum_k (\sigma_k)^2.$$

Où $h_1^{S1} = z_1 J_{S1-\sigma} \langle \sigma \rangle$, $h_2^{S1} = z_2 J_\perp \langle S_2 \rangle$, $h_1^{S2} = z_1 J_{S1-\sigma} \langle \sigma \rangle$, $h_2^{S2} = z_2 J_\perp \langle S_1 \rangle$,
 $h_1^\sigma = z_3 J_{S1-\sigma} \langle S_1 \rangle$ et $h_2^\sigma = z_4 J_{\sigma-\sigma} \langle \sigma \rangle$.

Et où $M_\sigma = \langle \sigma \rangle / \mu_B$ est l'aimantation du sous-réseau σ , $M_{S2} = \langle S_2 \rangle / \mu_B$ est l'aimantation du sous-réseau S_2 et $M_{S1} = \langle S_1 \rangle / \mu_B$ est l'aimantation du sous-réseau S_1 . Toutes les aimantations ont été normalisées par le magnéton de Bohr μ_B . $z_1 = 4$ est le premier voisin le plus proche σ du site de spin S_1 , $z_2 = 2$ est le premier voisin le plus proche S_2 du site de spin S_1 , $z_3 = 3$ est le premier voisin le plus proche S_1 du site de spin σ et $z_4 = 2$ est le premier voisin le plus proche σ du site de spin σ . Pour chaque sous-réseau nous avons utilisé le champ effectif sous la forme simplifiée, donné par:

$$h_I = h_1^{S1} + h_2^{S1}, h_{II} = h_1^{S2} + h_2^{S2} \text{ et } h_{III} = h_1^\sigma + h_2^\sigma.$$

Après calcul de la fonction de partition approchée $Z_0 = \text{Tr} e^{-\beta H_0}$, et après minimisation de l'énergie libre F_0 en utilisant les relations:

$M_{S1} = -\frac{\partial F_0}{\partial h_I}$, $M_{S2} = -\frac{\partial F_0}{\partial h_{II}}$ et $M_\sigma = -\frac{\partial F_0}{\partial h_{III}}$. On obtient les magnétisations des sous-réseaux:

$$M_{S1} = \frac{4 \sinh\left(\frac{2h_I}{K_B T}\right) e^{\left(\frac{4\Delta_S}{K_B T}\right)} + 2 \sinh\left(\frac{h_I}{K_B T}\right) e^{\left(\frac{\Delta_S}{K_B T}\right)}}{1 + 2 \sinh\left(\frac{2h_I}{K_B T}\right) e^{\left(\frac{4\Delta_S}{K_B T}\right)} + 2 \cosh\left(\frac{h_I}{K_B T}\right) e^{\left(\frac{\Delta_S}{K_B T}\right)}},$$

$$M_{S2} = \frac{4 \sinh\left(\frac{2h_{II}}{K_B T}\right) e^{\left(\frac{4\Delta_S}{K_B T}\right)} + 2 \sinh\left(\frac{h_{II}}{K_B T}\right) e^{\left(\frac{\Delta_S}{K_B T}\right)}}{1 + 2 \sinh\left(\frac{2h_{II}}{K_B T}\right) e^{\left(\frac{4\Delta_S}{K_B T}\right)} + 2 \cosh\left(\frac{h_{II}}{K_B T}\right) e^{\left(\frac{\Delta_S}{K_B T}\right)}}$$

et

$$M_\sigma = \frac{5 \sinh\left(\frac{5h_{III}}{2K_B T}\right) e^{\left(\frac{25\Delta_\sigma}{4K_B T}\right)} + 3 \sinh\left(\frac{3h_{III}}{2K_B T}\right) e^{\left(\frac{9\Delta_\sigma}{4K_B T}\right)} + \sinh\left(\frac{h_{III}}{2K_B T}\right) e^{\left(\frac{\Delta_\sigma}{4K_B T}\right)}}{2 \cosh\left(\frac{5h_{III}}{2K_B T}\right) e^{\left(\frac{25\Delta_\sigma}{4K_B T}\right)} + 2 \cosh\left(\frac{3h_{III}}{2K_B T}\right) e^{\left(\frac{9\Delta_\sigma}{4K_B T}\right)} + 2 \cosh\left(\frac{h_{III}}{2K_B T}\right) e^{\left(\frac{\Delta_\sigma}{4K_B T}\right)}}.$$

Où K_B est la constante de Boltzmann.

Enfin, l'aimantation totale du système est donnée par $M_T = M_{S1} + M_{S2} + M_\sigma$.

IV. Résultats du champ moyen: les diagrammes de phases à température finie et les propriétés magnétiques

1. Cas où $\Delta_S = \Delta_\sigma = 1$, $J_{S1-\sigma} = 1$ et $J_{\sigma-\sigma} = 1$

La Figure 3-4 montre la température critique (ligne bleue) et les transitions de phase du premier ordre du système (ligne pointillée) dans le plan $(J_\perp, T/K_B J_{\sigma-\sigma})$, uniquement pour la partie où $-4 < J_\perp < 0$ (voir Figure 3-3-a). D'après le schéma de la Figure 3-3-a, pour $J_{S1-\sigma} = 1$, seules deux phases magnétiques (2,2,5/2) et (2,-2,5/2) sont stables pour $(T/K_B J_{\sigma-\sigma} = 0)$. Pour les températures finies, une phase magnétique (-2, -2, 3/2) apparaît en dessous de la ligne de température critique. Un point final ($J_\perp = -2.5, T/K_B J_{\sigma-\sigma} = 0.5$) peut être observé où la première et la deuxième phase de transition coexistent.

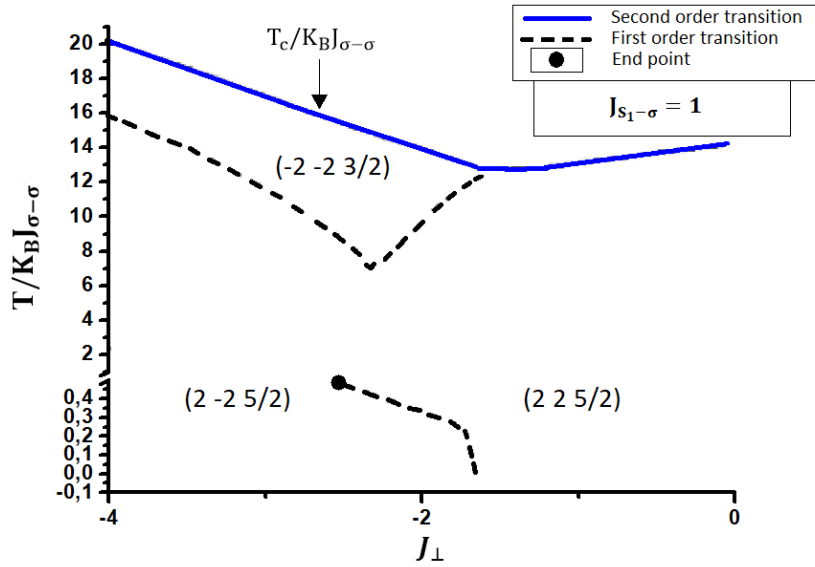


Figure 3-4: Transition de diagramme de phase.

Le comportement de $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma}$ peut s'expliquer par la compétition entre les interactions ferromagnétiques ($J_{S1-\sigma}$ et $J_{\sigma-\sigma}$) et l'antiferromagnétique $J_{\perp}$. Le Tableau 3-4 donne un résumé de la Figure 3-4 où les transitions du premier ordre et celles du second ordre sont données pour différentes valeurs d'intervalle de $J_{\perp}$.

Valeurs d'intervalle $J_{\perp}$	Transition de premier ordre	Transition de second ordre
$J_{\perp} < -2.5$	$\left(2, -2, \frac{5}{2}\right) \rightarrow \left(-2, -2, \frac{3}{2}\right)$	$\left(-2, -2, \frac{3}{2}\right) \rightarrow$ phase paramagnétique
$-2.5 < J_{\perp} < -1.6$	$\left(2, 2, \frac{5}{2}\right) \rightarrow \left(2, -2, \frac{5}{2}\right)$ de $T/K_B J_{\sigma-\sigma}=0$ au point final	—————
$J_{\perp} > -1.55$	$\left(2, 2, \frac{5}{2}\right) \rightarrow \left(-2, -2, \frac{3}{2}\right)$	$\left(-2, -2, \frac{3}{2}\right) \rightarrow$ phase paramagnétique

Tableau 3-4: Transitions de phase récapitulatives de la Figure 3-4.

Les Figures 3-5-a, 3-5-b et 3-5-c montrent les aimantations totales et sous-réseaux pour plusieurs valeurs de $J_{\perp}$. Ces figures sont tracées dans deux régions intéressantes de la Figure 3-4 : une region $J_{\perp} < -1.6$, où $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma}$ diminue et une region $J_{\perp} > -1.6$, où $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma}$ augmente. Sur la Figure 3-5-a, la force du couplage antiferromagnétique, $J_{\perp}$, n'est pas assez importante pour observer la transition du premier ordre de toutes les aimantations, contrairement aux Figures 3-5-b et 3-5-c.

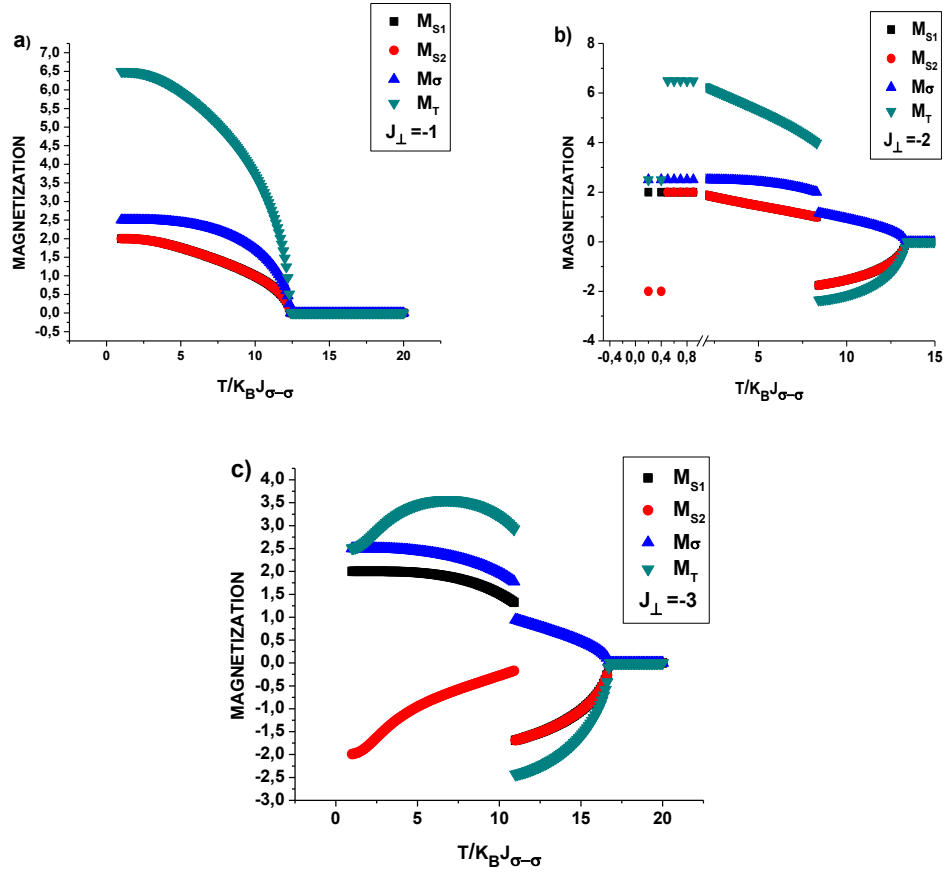


Figure 3-5: Les aimantations totales et sous-réseaux.

2. Cas où $\Delta_s = -1, \Delta_\sigma = 1, J_{S1-\sigma} = 1$ et $J_{\sigma-\sigma} = 1$

La Figure 3-6 montre les transitions de température critique (ligne bleue) et de phase de premier ordre du système (ligne pointillée) dans le plan $(J_\perp, T/K_B J_{\sigma-\sigma})$, uniquement pour la partie où $-4 < J_\perp < 0$ de la Figure 3-3-b. À $T/K_B J_{\sigma-\sigma} < 5$ seules cinq phases magnétiques sont stables à savoir $(2, -2, 5/2)$, $(2, -1, 5/2)$, $(2, 0, 5/2)$, $(2, 1, 5/2)$ et $(2, 2, 5/2)$. Une autre phase magnétique $(2, 2, -3/2)$ apparaît à $T/K_B J_{\sigma-\sigma} > 5$ en dessous de la ligne de température critique. Quatre points d'extrémité $(J_\perp = -3.3, \frac{T}{K_B J_{\sigma-\sigma}} = 4)$, $(J_\perp = -2.8, \frac{T}{K_B J_{\sigma-\sigma}} = 4.2)$, $(J_\perp = -2.7, \frac{T}{K_B J_{\sigma-\sigma}} = 4.4)$ et $(J_\perp = -2.5, T/K_B J_{\sigma-\sigma} = 4)$ peuvent être observés là où la première et la deuxième transition de phase coexistent.

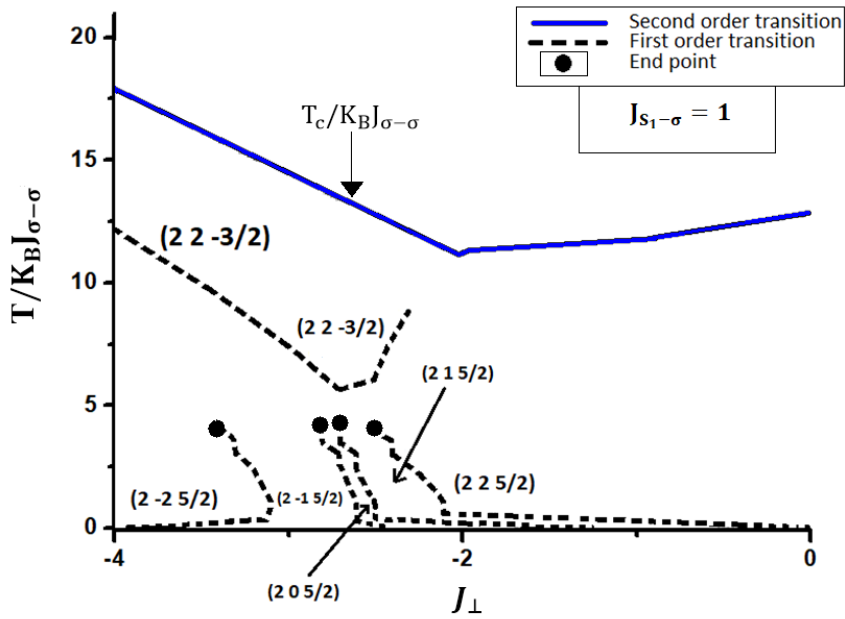
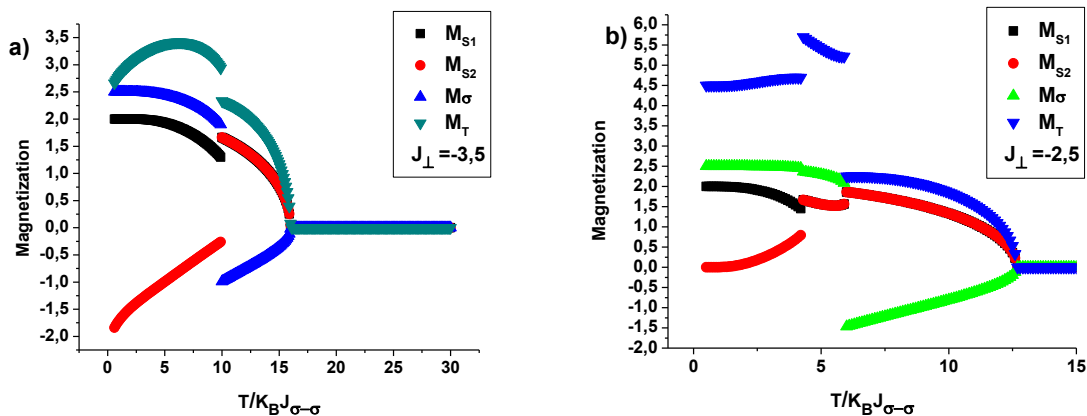


Figure 3-6: Transition de diagramme de phase.

Le comportement de $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma}$ peut s'expliquer par la compétition entre les interactions ferromagnétiques ($J_{S1-\sigma}$ and $J_{\sigma-\sigma}$) et l'antiferromagnétique $J_{\perp}$.

Les Figures 3-7-a, 3-7-b, 3-7-c et 3-7-d montrent les aimantations totales et sous-réseaux pour plusieurs valeurs de $J_{\perp}$. Ces figures sont tracées dans deux régions intéressantes de la Figure 3-6: une région $J_{\perp} < -2.1$, où $\frac{T_c}{K_B J_{\sigma-\sigma}}$ diminue et une région $J_{\perp} > -2.1$, où $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma}$ augmente.

La transition du premier ordre des aimantations du sous-réseau peut être observée dans les Figures 3-7-a, 3-7-b et 3-7-c, contrairement à la Figure 3-7-d car $J_{\perp}$ est important.



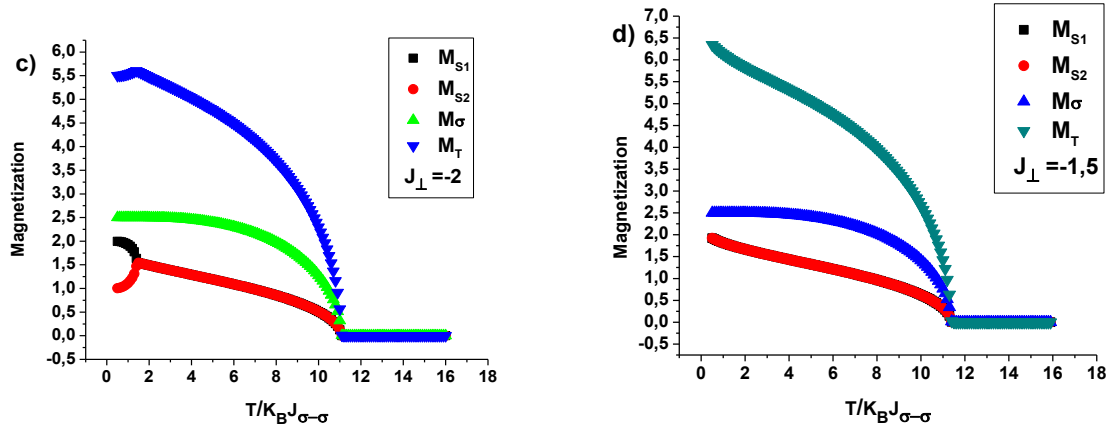


Figure 3-7: Les aimantations totales et sous-réseaux.

En tenant compte des résultats expérimentales données dans la référence [135], le comportement croissant de l'aimantation totale M_T à basse température est observé par nos calculs également sur la Figure 3-7-c. Cette anomalie peut s'expliquer par la variation non uniforme des aimantations des sous-réseaux. La différence entre le Neel 590K expérimental de [135] et la transition de température calculée de notre étude est due au fait que la température est normalisée par $K_B J_{\sigma-\sigma}$.

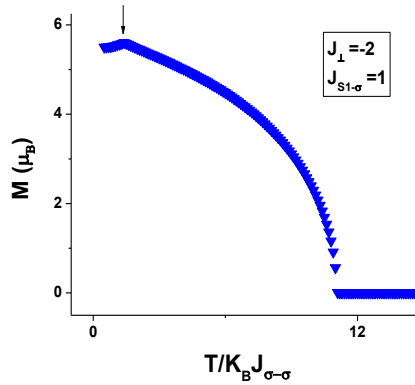


Figure 3-8: Aimantation totale de nos calculs.

V. La simulation de Monte Carlo :

Afin d'effectuer le calcul Monte Carlo de l'Hamiltonien (1) et de la géométrie présentée sur la Figure 3-1-b, les aimantations totales et sous-réseaux, la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique sont calculées en utilisant respectivement les équations suivantes:

$$M_{S_1} = \frac{1}{N^3} \langle \sum_i S_{1i} \rangle,$$

$$M_{S_2} = \frac{1}{N^3} \langle \sum_i S_{2i} \rangle,$$

$$M_{\sigma} = \frac{1}{N^3} \langle \sum_i \sigma_i \rangle,$$

$$M_T = M_{S_1} + M_{S_2} + M_{\sigma},$$

$$\chi = \frac{N}{K_B T} (\langle M_T^2 \rangle - \langle M_T \rangle^2),$$

et

$$C_v = \frac{1}{N(K_B T)^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2).$$

Où E est l'énergie interne du système et N est le nombre de spin dans chaque sous-réseau.

L'analyse suivante sera basée sur les conditions aux limites périodiques. Les étapes de Monte Carlo 10^5 Monte Carlo sont utilisées pour chaque configuration de spin

VI. Résultats de Monte Carlo : Propriétés magnétiques à température finie

1. Cas où $\Delta_s = \Delta_{\sigma} = 1$, $J_{S_1-\sigma} = 1$ et $J_{\sigma-\sigma} = 1$

Sur les Figures 3-9 et 3-10, la susceptibilité magnétique totale et les aimantations totales ainsi que les aimantations des sous-réseaux sont données en fonction des températures pour $J_{\perp} = -2$ et $J_{\perp} = -3$ respectivement.

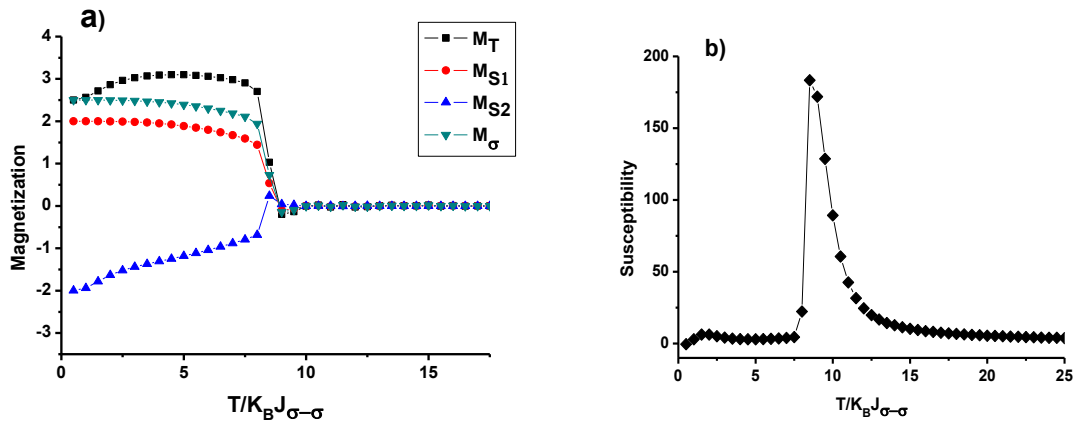


Figure 3-9: a) Aimantations totales et sous-réseaux et b) susceptibilité magnétique totale pour $J_{\perp} = -2$.

Sur la Figure 3-9-a, en raison de la valeur négative de l'aimantation du sous-réseau M_{S_2} , on peut voir le même comportement croissant de l'aimantation totale à basse température, observé par les résultats de la MFA de la Figure 3-8 et par l'étude expérimentale de [135]. Les aimantations du sous-réseau et l'aimantation totale sont nulles $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma} = 8.5$. Cette valeur de $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma}$ correspond au pic de la susceptibilité magnétique totale de la Figure 3-9-b.

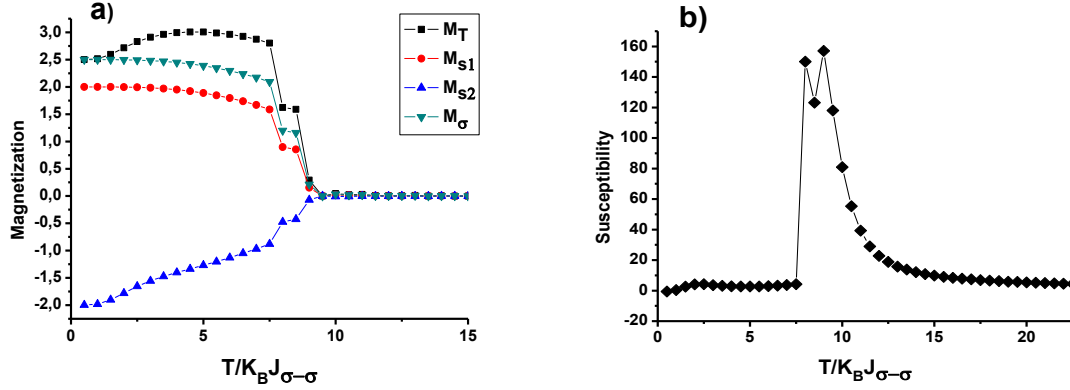


Figure 3-10: a) Aimantations totales et sous-réseaux et b) susceptibilité magnétique totale pour $J_\perp = -3$.

Contrairement à la Figure 3-9-a, la transition du premier ordre de toutes les aimantations a été observée sur la Figure 3-10-a. La température critique $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma} = 9$ est donnée par le deuxième pic de susceptibilité magnétique totale de la Figure 3-10-b. Cependant le premier pic de la Figure 3-10-b est dû à la transition du premier ordre des aimantations observées ci-dessous $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma}$.

Encore une fois la MCS montre le même comportement croissant de l'aimantation totale à basse température observé par MFA (Figure 3-8) et l'étude expérimentale en réf. [135]. De plus, à partir de la susceptibilité magnétique totale des Figures 3-9-b et 3-10-b, on peut conclure que lorsque le couplage antiferromagnétique augmente, pour une valeur fixe du couplage ferromagnétique, la température de transition $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma}$ diminue.

2. Cas où $\Delta_s = -1, \Delta_\sigma = 1$ et $J_{\sigma-\sigma} = 1$

Contrairement aux résultats de MFA, la Figure 3-11-a montre une température de compensation à $T/K_B J_{\sigma-\sigma} = 3,5$ en dessous de la transition de phase du second ordre qui se produit à $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma} = 4$. La valeur de la température critique $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma}$ correspond au pic de la susceptibilité magnétique totale de la Figure 3-11-b. On peut également conclure que la valeur négative du champ cristallin ($\Delta_s = -1$) favorise les phénomènes de la compensation dans ce système.

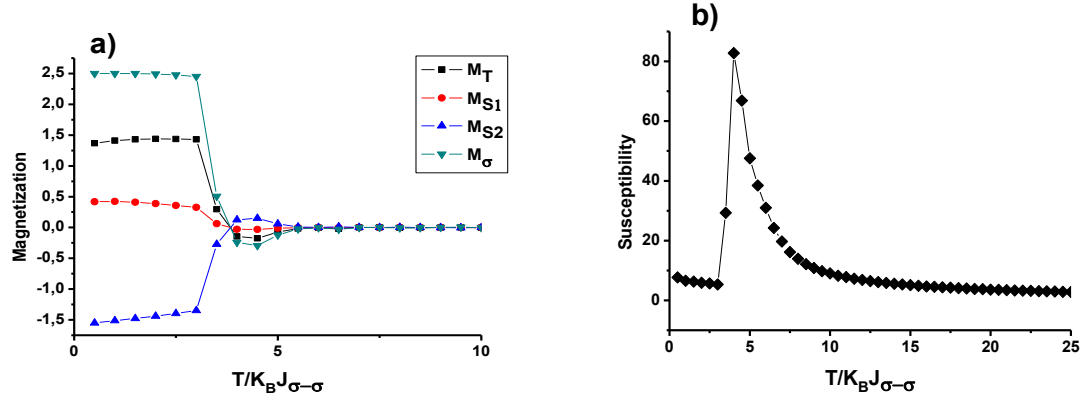


Figure 3-11: a) Aimantations totales et sous-réseaux et b) susceptibilité magnétique totale pour $J_{S1-\sigma} = 0.1$ et $J_{\perp} = -2.7$.

Sur la Figure 3-12-a, la température de compensation disparaît et ceci peut s'expliquer par la valeur importante de $J_{S1-\sigma}$ contrairement à celle de la Figure 3-11-a. Grâce au couplage des sous-réseaux ferromagnétiques qui est plus fort que celui du couplage antiferromagnétique. La transition du second ordre des aimantations se produit à la température critique $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma} = 7$, comme on peut le voir par le pic de susceptibilité magnétique totale Figure 3-12-b.

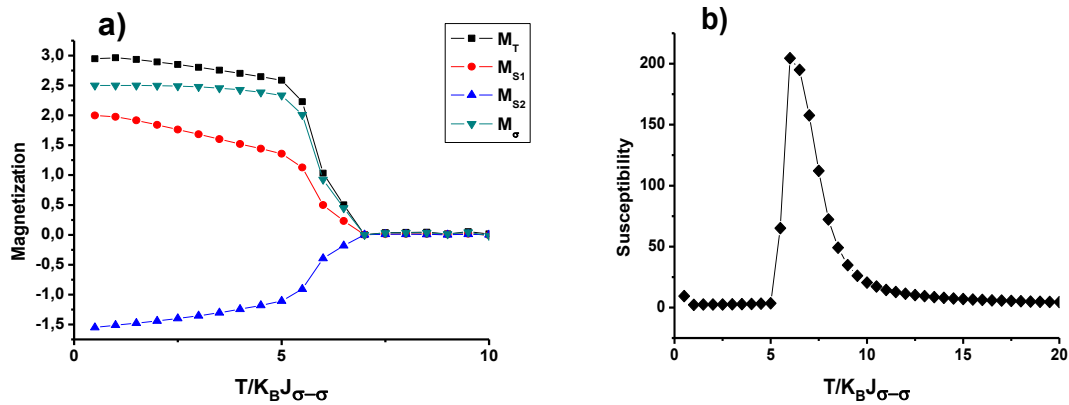


Figure 3-12: a) Aimantations totales et sous-réseaux et b) susceptibilité magnétique totale pour $J_{S1-\sigma} = 0.7$ et $J_{\perp} = -2.7$.

Sur les Figures 3-13-a et 3-14-a, une décroissance rapide des courbes des aimantations totales peut être observée vers $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma} = 7.5$. Ce comportement est dû à la compétition importante entre le couplage ferromagnétique et antiferromagnétique, $J_{S1-\sigma}$ et $J_{\perp}$ respectivement.

A partir de la susceptibilité magnétique totale des Figures 3-11-b, 3-12-b et 3-13-b, on peut conclure que lorsque le couplage ferromagnétique augmente, pour une valeur fixe du couplage antiferromagnétique, la température de transition $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma}$ augmente.

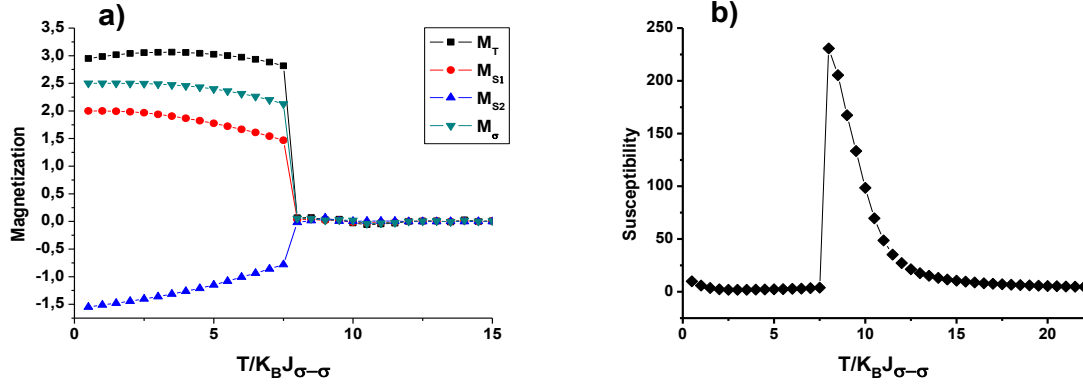


Figure 3-13: a) Aimantations totales et sous-réseaux et b) susceptibilité magnétique totale pour $J_{S1-\sigma} = 1.2$ and $J_{\perp} = -2.7$.

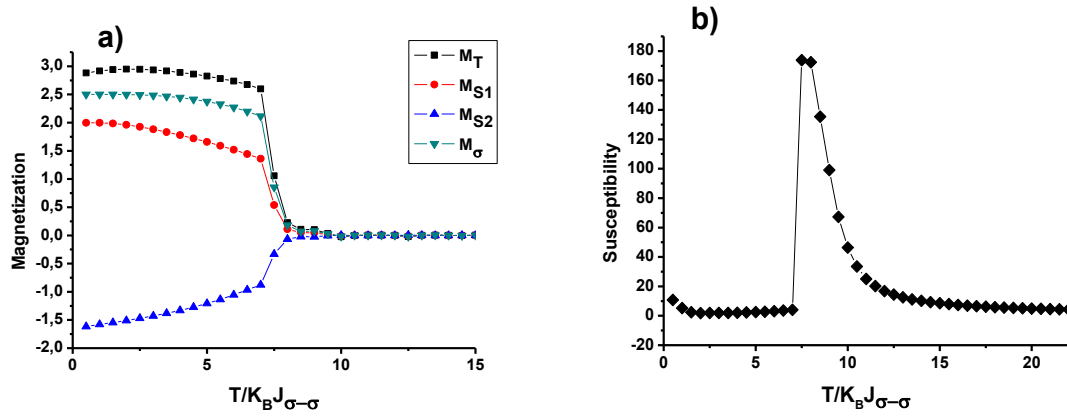


Figure 3-14: a) Aimantations totales et sous-réseaux et b) susceptibilité magnétique totale pour $J_{S1-\sigma} = 1$ et $J_{\perp} = -3.5$.

VII. Conclusion

Dans ce travail, les propriétés structurales et électroniques du Fe_7S_8 ont été étudiées à l'aide des calculs Ab-initio. On constate que la bande de valence se compose principalement de Fe-3d et S-3p. À partir des résultats obtenus par Wien2K, nous avons montré qu'il existe différents états d'oxydation, à savoir $\frac{2}{7}\text{Fe}^{3+}$, $\frac{5}{7}\text{Fe}^{2+}$ et 8S^{2-} . Ainsi, le moment magnétique de ce composé provient uniquement du Fe^{2+} de spin $S = 2$ et Fe^{3+} de spin $\sigma = 5/2$. Les moments magnétiques des atomes de Fer sont disposés de manière ferromagnétique à l'intérieur de chaque couche, mais couplés de manière antiferromagnétique entre les couches adjacentes. Les calculs Ab-initio montrent également une présence de l'anisotropie magnétique dans ce matériau.

Compte tenu des résultats des calculs Ab-initio, un modèle d'Ising mixte avec champ cristallin a été choisi afin de décrire les propriétés magnétiques et la transition de phase du composé Fe_7S_8 . Les phases de l'état fondamental, à $T/K_B J_{\sigma-\sigma} = 0$, de ce modèle sont analysées pour

différents couplages d'échange et pour différentes valeurs des champs cristallins. En fonction des interactions d'échange de ce modèle, de nombreuses phases stables peuvent être trouvées, à savoir des phases ferromagnétiques et ferrimagnétiques.

En utilisant MFA et MCS, on constate que le système présente les transitions de premier ordre des magnétisations des sous-réseaux en dessous de la température critique du système, similaire à ceux trouvés par l'étude expérimentale de la réf. [135], les deux méthodes montrent également une anomalie de comportement croissant de l'aimantation totale à basse température. Cette anomalie peut s'expliquer par la variation non uniforme des aimantations des sous-réseaux en dessous de la température critique.

On constate également qu'une température de compensation existe dans le MCS mais ce n'est pas le cas pour les résultats de MFA.

La susceptibilité magnétique totale est calculée pour différentes valeurs d'interactions d'échange et paramètres de champs cristallins. Les résultats ont montré que lorsque le couplage ferromagnétique augmente, pour une valeur fixe de couplage antiferromagnétique, la température de transition $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma}$ augmente. Mais lorsque le couplage antiferromagnétique augmente, pour une valeur fixe du couplage ferromagnétique, la température de transition $T_c/K_B J_{\sigma-\sigma}$ diminue.

**Chapitre 4 : L'étude des propriétés
physiques du composé Fe_3S_4 par les
méthodes: Ab-initio et Monte Carlo**

Chapitre 4 : L'étude des propriétés physiques du composé Fe_3S_4 par les méthodes: Ab-initio et Monte Carlo

I. Introduction

Il est bien connu que la Greigite (Fe_3S_4) est un minéral rocheux fortement magnétique [180] et que l'on pensait qu'il était plutôt rare dans la nature, mais les chercheurs ont maintenant découvert que ce composé peut se produire dans de nombreux environnements sédimentaires et peut rester pendant de longues périodes de formation géologique dans les sédiments ainsi qu'il peut conserver un signal paléomagnétique stable [181]. En effet, les environnements sédimentaires anoxiques favorisent la réduction active des sulfates bactériens là où ce matériau se développe [182]. Cependant, il a été synthétisé via une méthode hydrothermale simple utilisant un tensioactif et en faisant réagir du chlorure ferrique avec de la thiourée et de l'acide formique à 170°C [183,184].

Récemment, plusieurs recherches ont été réalisées concernant l'étude des propriétés physiques du Fe_3S_4 . Les études structurales faites par [180] ont montré que la structure de la Greigite (la densité égale à $4,079 \pm 0,003 \text{ gm/cc}$) est cubique, $a=9.876 \pm 0,002$ à 25°C avec le groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$. Où les atomes de Fer sont présents dans les sites A tétraédriques et seize dans les sites B octaédriques. Cet arrangement refléterait la formule AB_2S_4 , où $\text{A} = \text{Fe}^{2+}$ et $\text{B} = \text{Fe}^{3+}$. Alors que Vaughan et Tossell indiquent par orbitale moléculaire que les atomes de fer dans les sites octaédriques B contiennent à la fois des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} , où la formulation structurale est $\text{A}(\text{AB})\text{S}_4$ [185]. A partir de mesures mössbauer, plusieurs auteurs [186,187] ont trouvé que Fe_3S_4 présentait une structure spinelle inverse, $[\uparrow\text{Fe}^{3+}]^{\text{A}}[\downarrow\text{Fe}^{2+}\downarrow\text{Fe}^{3+}]^{\text{B}}\text{S}_4^{2-}$. De plus, les propriétés électroniques qui sont extraites de la diffraction de neutrons polarisés et de poudre de neutrons ont permis que la nature du composé Fe_3S_4 est à moitié métallique et les moments sur les sites tétraédriques et octaédriques sont antiparallèles [188]. Concernant les propriétés magnétiques réalisées par [186], ont montré que Fe_3S_4 est un état ferrimagnétique qui subit une transition de phase à 34 K, et une transition de Verwey à 118 K. De plus, Les morphologies cristallines observées au microscope électronique à balayage ont montré que le couplage d'échange entre les fers des sites octaédriques et tétraédriques est antiferromagnétique [183].

Actuellement, Fe_3S_4 est considéré comme un excellent candidat pour étudier le comportement du Fe_3O_4 à haute pression [189]. Il est rapporté que ce matériau pourrait stocker de l'hydrogène électrochimiquement [190]. Dans [191], ce composé magnétique s'est avéré être

un matériau efficace pour éliminer le Cr(VI) des eaux contaminées. En plus de la thérapie anticancéreuse [192], le composé Fe_3S_4 peut être utilisé dans les batteries lithium-ion comme anode sur des échantillons tels que préparés par décharge galvanostatique et cycle de voltamétrie cyclique [193]. Il est en outre utilisé dans [194] pour les électrocatalyseurs pour le fractionnement de l'eau. En outre, Fe_3S_4 est utilisé pour catalyser la réduction du CO_2 en premières molécules organiques à la suite de plusieurs réactions biochimiques impliquant l'oxydation des ions Fe^{2+} [195]. Comprendre les propriétés du composé Fe_3S_4 est l'un des défis les plus importants de la communauté scientifique pour atteindre une meilleure efficacité dans différents secteurs de la technologie qui en découlent. À notre connaissance, la méthode de physique statistique, telle que les simulations de Monte Carlo (MCS), n'a jamais été réalisée pour extraire les propriétés magnétiques du Fe_3S_4 . Par conséquent, dans ce présent travail, les calculs MCS et Ab-initio seront utilisés pour décrire les propriétés électroniques, structurales et magnétiques du matériau Fe_3S_4 et les résultats seront comparés à ceux de la littérature précédemment disponibles.

II. Modèle et formalisme:

1. Détails de calcul:

Les calculs DFT ont été utilisés pour étudier les propriétés électroniques, structurales et magnétiques du composé Fe_3S_4 à l'aide de la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) basée sur SDFT : théorie fonctionnelle de la densité polarisée en spin, qui est mise en œuvre dans le Wien2k paquet [196]. Une structure complètement relaxée est optimisée avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le schéma de la technique de forme de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour calculer les paramètres de l'état fondamental où l'énergie de l'état fondamental est ajustée avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan [197]. La structure électronique et les calculs de moment magnétique à l'état fondamental sont étudiés en utilisant le GGA à répulsion de Coulomb U (GGA+U). le paramètre de Hubbard $U_{\text{eff}} = U - J = 4$ eV (U est l'interaction intra-atomique de Coulomb et J est le paramètre d'échange de Hund) ont été utilisés pour les états Fe-d où $U = 4$ eV alors que J est supposé nul [198]. La valeur utilisée des k-points atteindra 400 afin de calculer les intégrales dans la zone de Brillouin irréductible et d'atteindre la convergence énergétique optimale. La coupure d'onde plane a été prise de manière à avoir $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 7$ où R_{MT} désigne le rayon moyen des sphères du muffin-tin et K_{max} signifie la valeur maximale du vecteur

d'onde, $K = k + G$. Le critère de convergence des calculs auto-cohérents est de 10^{-5} Ry où le système assure la stabilité de l'énergie totale.

2. Formalisme mathématique et simulations Monte Carlo

Il est bien connu que bien que la méthode Ab-initio fournisse des informations fondamentales sur plusieurs propriétés d'un système physique [199,200], cette méthode n'est toujours pas capable de décrire des systèmes à des températures non nulles [201]. Pour cette raison, les calculs des premiers principes à température nulle du matériau Fe_3S_4 dans le schéma DFT sont étendus à la simulation Monte Carlo à température finie (MCS) qui est fréquemment appliquée pour étudier un grand nombre de degrés de liberté fortement couplés non seulement à le solide en vrac également [202–204] mais aussi à l'échelle nanométrique [205,206].

Selon l'étude précédente [183], le matériau Fe_3S_4 peut être assimilé à un matériau ferrimagnétique à deux sous-réseaux magnétiques A et B, où les énergies d'échange (J_{AA} et J_{BB}) entre les ions d'un même sous-réseau sont très faibles et peuvent être négligés ainsi que seul le couplage antiferromagnétique J_{AB} est conservé.

Dans ce cas, l'hamiltonien suivant peut être proposé pour étudier ce système:

$$H = -J_{AB} \sum_{\langle ij \rangle} S_{Ai} S_{Bj} - \Delta_{S_A} \sum_i (S_{Ai})^2 \quad (2)$$

Où $\sum_{\langle ij \rangle}$ indique la somme sur les plus proches voisins des sites i et j , J_{AB} est l'interaction d'échange magnétique entre les spins S_A et S_B sur les sous-réseaux A et B, respectivement. Δ_{S_A} représente l'énergie de division du champ cristallin sur les spins S_A , tandis que le sous-réseau B n'a montré aucune division dans l'orbitale "d" (Figure 3-16-b).

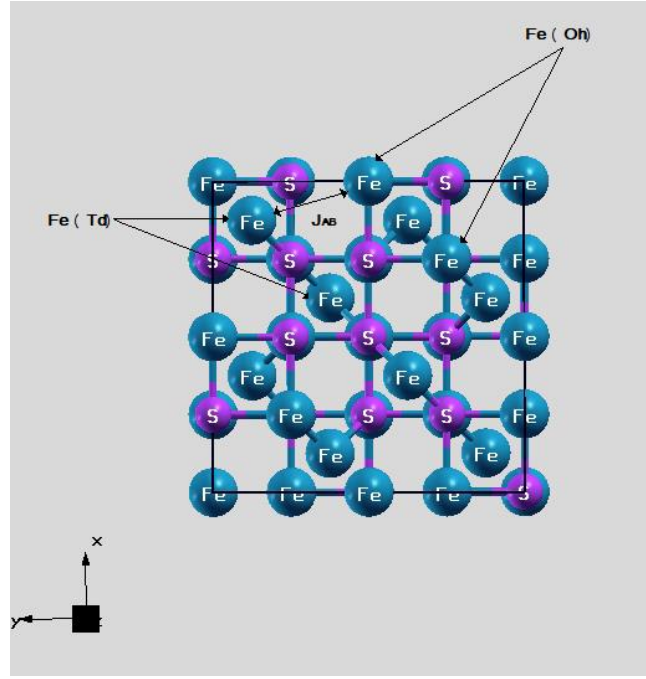


Figure 3-15: Coupe transversale montrant l'interaction d'échange J_{AB} entre les éléments magnétiques Fe_A ($S_A=2$) et Fe_B ($S_B=2$ et $5/2$).

Tous les calculs de MCS ont été réalisées en adoptant des spins aléatoires puis basculées (d'un état S_i à un état opposé $-S_i$) selon une probabilité basée sur les statistiques de Boltzmann. Cela peut être effectué par le biais de l'algorithme Metropolis conventionnel [207], pour la taille du système ($N=L \times L \times L$), où L varie de 8 à 24, ce qui représente la limite thermodynamique. De plus, concernant les conditions aux limites périodiques, les trois directions ont été prises en compte. Ensuite, les configurations ont été créées en traversant successivement le réseau et en effectuant des tentatives de flip à un tour. Où les flips sont acceptés ou rejetés donnés par un algorithme « heat-bath ». Toutes les données, qui sont présentées ici, ont été générées avec 10^7 pas par spin à chaque température pour atteindre l'équilibre thermique ; puis suivi de 6×10^7 étapes par atome afin de déterminer les propriétés souhaitées. À partir de l'état d'équilibre, les résultats numériques en termes de propriétés magnétiques sont déterminés par les équations suivantes [208]:

Les aimantations des sous-réseaux A et B sont données respectivement dans les équations (3) à (4) :

$$M_{S_A} = \frac{1}{N^3} \langle \sum_i S_{Ai} \rangle \quad (3)$$

$$M_{S_B} = \frac{1}{N^3} \langle \sum_i S_{Bi} \rangle \quad (4)$$

L'aimantation totale, la susceptibilité et la chaleur spécifique sont données respectivement dans les équations (5) à (7):

$$M_T = M_{S_A} + M_{S_B} \quad (5)$$

$$\chi = \frac{N}{K_B T} (\langle M_T^2 \rangle - \langle M_T \rangle^2) \quad (6)$$

$$C_V = \frac{1}{N K_B T} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (7)$$

Où E est l'énergie interne du système qui est définie par $E = \frac{1}{N} \langle H \rangle$, K_B est la constante de Boltzmann et N est le nombre de spin dans chaque sous-réseau.

L'équation fondamentale, pour le comportement en taille finie de la susceptibilité magnétique avec la taille L proche de la température critique, s'écrit:

$$M_T(L) = L^{-\frac{\beta}{\nu}} f_M \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (8)$$

$$\chi(L) = L^{\frac{\gamma}{\nu}} f_\chi \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (9)$$

$$C_v(L) = L^{\frac{\alpha}{\nu}} f_{C_v} \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (10)$$

Les équations d'échelle peuvent être dérivées comme (8) pour l'aimantation par des arguments similaires à ceux mentionnés ci-dessus. Les résultats sont :

$$\frac{d\langle M_T \rangle}{d\left(\frac{1}{K_B T}\right)} = L^{\frac{1-\beta}{\nu}} f'_M \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (11)$$

$$\frac{d(\ln\langle M_T \rangle)}{d\left(\frac{1}{K_B T}\right)} = L^{\frac{1}{\nu}} f_{dM_T} \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (12)$$

Le comportement critique de ce modèle est donné par :

$$M_T \propto (T - T_c)^\beta \quad (13)$$

$$\chi \propto |T - T_c|^{-\gamma} \quad (14)$$

$$C_v \propto |T - T_c|^{-\alpha} \quad (15)$$

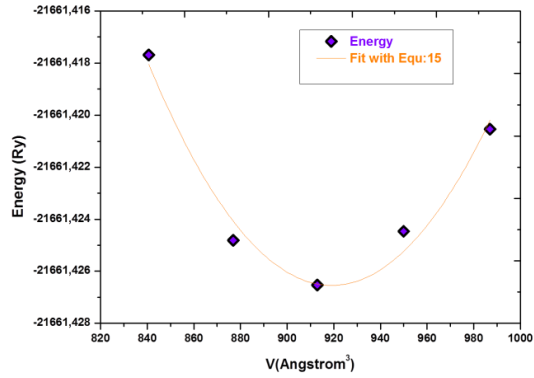
Où β, γ, α et ν sont les exposants critiques.

III. Résultats et discussion

Comme montre la Figure 3-16, Fe_3S_4 cristallise dans une structure cubique avec le groupe d'espace $Fd3m$. La structure de ce matériau est composée d'un réseau de Soufre cubique

compact (sphères Roses), et Fe^{3+} occupe les sites A (tétraédriques) à $(1/8, u, 1/8)$, tandis que Fe^{2+} et Fe^{3+} occupent les deux Sites B (octaédriques) à $(1/2, v, 1/2)$ (sphères Bleues) coordonnés avec S^{2-} où $u = 1/8$ et $v = 0,5$.

a)



b)

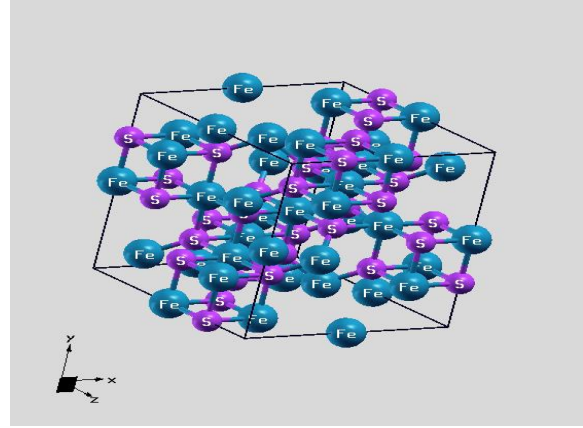


Figure 3-16: a) Courbe d'optimisation de la structure cristalline représentant l'énergie totale en fonction du volume de la cellule cristalline pour Fe_3S_4 . b) Structure cubique du composé Fe_3S_4 .

Pour étudier l'optimisation structurale du composé Fe_3S_4 , on a calculé son énergie totale par rapport au volume de la cellule cristalline et ajusté par l'équation d'état de Birch-Murnaghan (voir Eq. 16). Le volume d'équilibre correspond à l'énergie minimale calculée. Le volume cellulaire d'équilibre de Fe_3S_4 , selon l'approche GGA, s'est avéré être à $V=913.01\text{\AA}^3$ où la valeur du réseau constant est égale à $a = 9.7012\text{ \AA}$ [201].

$$E(V) = E_0 + \left(\frac{9V_0}{16}\right) \left(\frac{B}{14703.6}\right) (\mu^2 - 1)^3 B_p + (\mu^2 - 1)^2 (6 - 4\mu^2) \quad (16)$$

Ici $\mu = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1/3}$, avec v_0 et v présentent respectivement le volume initial et déformé. B est le module de masse. B_p la dérivée première de la pression de B .

Après la méthode d'optimisation, une relaxation des positions atomiques a été effectuée au paramètre de maille d'équilibre et les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 3-5. Les positions atomiques relâchées et la constante de maille d'équilibre obtenues dans ce travail sont proches des valeurs expérimentales [180]. Comme prévu, il a été constaté que la valeur de la distance entre les atomes octaédriques Fe et S est $d(\text{Fe}_B\text{--S})=2.30\text{\AA}$, ce qui est plus grand que la distance entre les atomes tétraédriques Fe et S ($d(\text{Fe}_A\text{--S})=2.13\text{ \AA}$), ces deux distances sont différentes de moins de $0,1\text{ \AA}$ des mesures expérimentales précédemment rapportées (voir Tableau 1) [188] et des résultats théoriques [209]. Les paramètres de réseau obtenus par l'optimisation de la géométrie du composé Fe_3S_4 sont utilisés dans les calculs. Selon

l'approche GGA+U, le moment magnétique total et partiel de Fe₃S₄ a été calculé et les résultats sont arrivés aux valeurs suivantes $m(\text{Fe}_3\text{S}_4)=2.33\mu_B$, $m(\text{Fe}_B)=3.95616\mu_B$, $m(\text{Fe}_A)=3.23673\mu_B$ et $m(\text{S}^2)=0.16843\mu_B$. Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures magnétiques données à température ambiante par le travail du chercheur Chang (voir Tableau 3-5) et en totale conformité avec les études théoriques précédentes qui choisissent les valeurs U_{eff} de 0 eV à 4 eV [198]. À l'aide de l'Eq. 17, l'interaction de couplage d'échange pour le premier voisin le plus proche a été calculé et donné dans le Tableau 3-5. Il a été trouvé que son signe positif ($-J_{AB} = 3,64 \text{ meV}$), indiquant ainsi que l'interaction antiferromagnétique et sa valeur est comparable à celle expérimentale [210]:

$$J_{AB} = \frac{E_A - E_F}{2 S_A S_B Z_1} \quad (17)$$

Où E_F et E_A sont respectivement les énergies des configurations ferromagnétique et antiferromagnétique. Z_1 est le nombre de premiers ions voisins les plus proches pour le sous-réseau.

	Constante de réseau (Å)	Positions atomiques relaxées		Volume (Å ³)	$m(\text{Fe}_A)$ (μ_B)	$m(\text{Fe}_B)$ (μ_B)	$m(\text{S}^2)$ (μ_B)	$m(\text{Fe}_3\text{S}_4)$ (μ_B)	d (Fe _A -S)	d (Fe _B -S)	J _{ab} (meV)
Travail présent	a	u	v	913.01	3.23673	3.95616	0.16843	3.67	2.13	2.30	1.593
	9.7012	0.364	0.089								
Valeurs expérimentales [186,211]	9.876	1/8	1/5	963.25	3.08	3.25	-	4	2.21	2.42	3.25

Tableau 3-5: Les paramètres du réseau et les moments de spin du composé Fe₃S₄ théoriques et expérimentales

Dans le but de démontrer les propriétés électroniques du matériau Fe₃S₄, les densités totales et partielles d'états (DOS) de ce composé ont été étudiées en utilisant l'approche GGA + U et les résultats ont été tracés sur les Figures 3-17-a et 3-17-b, dans lesquelles le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. À partir de la Figure 3-17-a, la comparaison entre le DOS partiel des atomes Fe_A, Fe_B et S a indiqué que les atomes Fe_A et Fe_B présentent une contribution élevée en spin up et spin down, tandis que l'atome S présente une faible contribution en Fe₃S₄.

De plus, il a été constaté que la région de la bande de valence pour le composé Fe₃S₄ (voir DOS total) entre -7,5 et 0 eV est principalement composée des orbitales "p" (voir DOS partielle de Fe_A) et de l'orbitale "d" des atomes Fe_A et Fe_B (voir DOS partielle de Fe_A et Fe_B).

Alors que la région de la bande de conduction pour le composé Fe_3S_4 (voir DOS total) n'est créée que par les orbitales $\text{Fe}_A\text{-d}$ et $\text{Fe}_B\text{-d}$. D'après les résultats DOS totaux et partiels, la contribution dans le composé Fe_3S_4 est principalement due aux bandes $\text{Fe}_A\text{-d}$ et $\text{Fe}_B\text{-d}$ dans les deux régions (valence et conduction) prouvant que la principale contribution au magnétisme dans ce composé provient des états "d" de ces deux atomes.

De plus, les résultats ont montré que les états des spins up et down du DOS total sont asymétriques, prouvant ainsi le comportement magnétique du composé. Tous les résultats qui sont extraits des calculs DFT dans le présent travail sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux [188].

De plus, il est reconnu que la valeur de la polarisation de spin électronique (P) à l'énergie de Fermi (E_F) est l'un des paramètres fondamentaux les plus nécessaires pour sélectionner des matériaux pour des applications scientifiques et technologiques [212]. Ce paramètre est donné par [213] :

$$P = \frac{\rho_{\uparrow}(E_F) - \rho_{\downarrow}(E_F)}{\rho_{\uparrow}(E_F) + \rho_{\downarrow}(E_F)} \quad (18)$$

Où $\rho_{\uparrow}(E_F)$ et $\rho_{\downarrow}(E_F)$ sont la densité d'états de spins dans l' E_F . $\uparrow$ et $\downarrow$ sont les rotations vers le haut et vers le bas, respectivement.

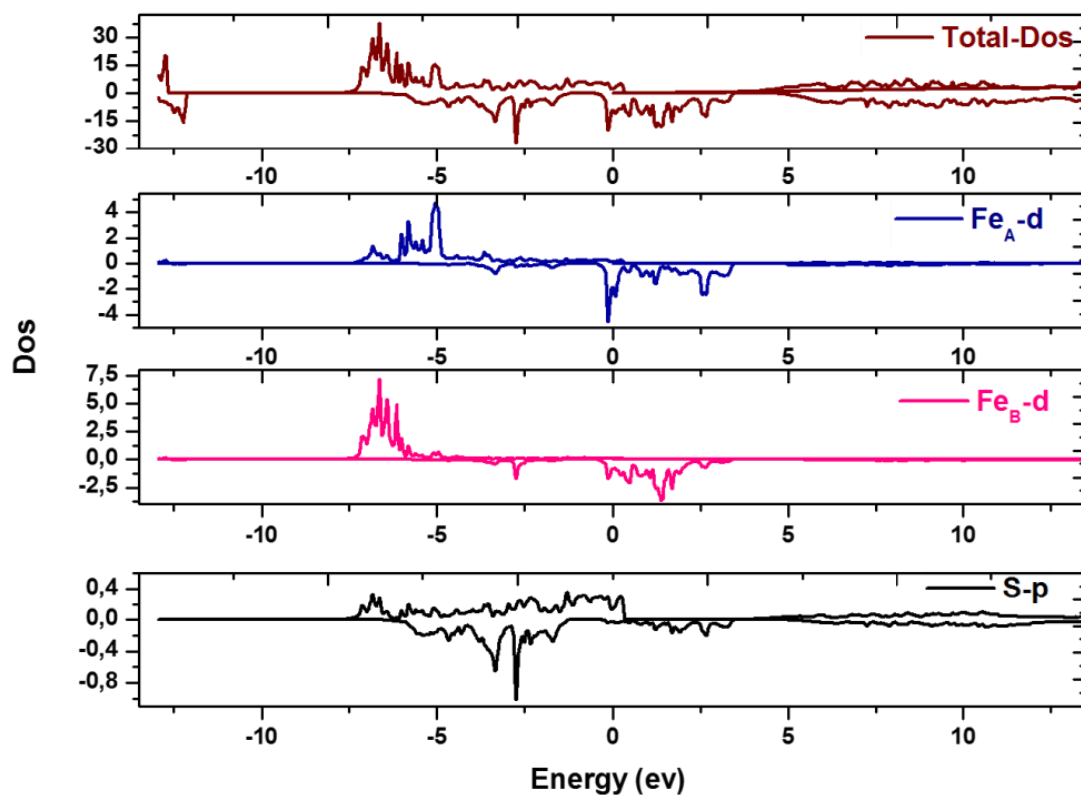
D'après les résultats obtenus concernant le DOS total à E_F pour le composé Fe_3S_4 , il a été trouvé que $\rho_{\uparrow}(E_F) = 1.60$ états/eV et $\rho_{\downarrow}(E_F) = -9.08$ états/eV, suggérant ainsi que ce composé a tendance à être demi métal avec 70 % de polarisation de spin. Cette découverte peut être attribuée au fait que E_F traverse les états $\text{Fe}_A\text{-t}2\text{g}$, comme le montre la Figure 3-17-b. Il est également important de signaler que la nature du composé Fe_3S_4 qui a tendance à être semi-métallique peut être favorable aux applications spintroniques.

De plus, les cinq états dégénérés sont dus aux états $\text{Fe}_A\text{-d}$ en présence du champ cristallin produit. Cette dégénérescence est encore divisée en augmentant l'énergie des états de doublet non linéaires par exemple (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$) associée à l'énergie des états de triplet linéaire t2g (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}). La contribution séparée de ces deux états de symétrie est présentée sur la Figure 3-17-b.

Selon la théorie du champ cristallin [214], dans un complexe octaédrique, les orbitales "d" de l'ion métallique central se divisent en deux ensembles d'énergies différentes (t2g) et (eg) où la

séparation entre les deux énergies est l'énergie de séparation du champ cristallin, Δ . De plus, l'énergie du champ cristallin est calculée à travers les relations ($\Delta_{S_A} = E_{t_{2g}} - E_{e_g}$) et est donnée $\Delta_{S_A} = 1.2$ eV qui est en bon accord avec la valeur expérimentale [186].

a)



b)

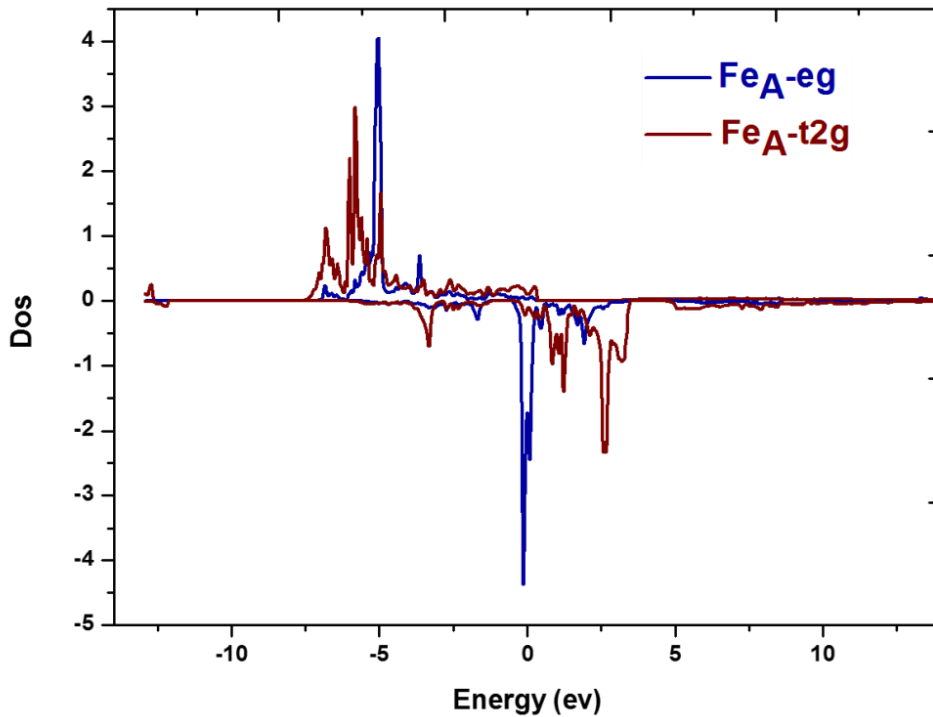


Figure 3-17: a) Densité totale et partielle d'états (DOS) b) DOS calculée pour les états Fe-d et des composants d-split (par exemple eg et t2g) pour le composé Fe_3S_4 en utilisant l'approche GGA+U.

Les moments de spin et l'interaction de couplage d'échange ainsi que l'énergie du champ cristallin, décrits ci-dessus, ont été considérés comme des données d'entrée pour les MCSs afin d'étudier les observables physiques à température non nulle comme l'aimantation, la chaleur spécifique et la susceptibilité ainsi que le phénomène de compensation.

Sur la Figure 3-18, la magnétisation totale en fonction de la température est déterminée pour différentes tailles de système. Il a été constaté qu'une anomalie se produit à basse température pour toutes les tailles de système. Un comportement similaire a été observé expérimentalement et théoriquement dans le composé Fer-Soufre [215,216] et expliqué par la variation non uniforme des aimantations du sous-réseau qui caractérise les systèmes ferrimagnétiques. De plus, une fois la température augmentée, les courbes illustrent une décroissance rapide observée autour d'une transition de phase continue où seule la seconde transition de phase est représentée. Ce comportement a été également observé dans les résultats expérimentaux [186].

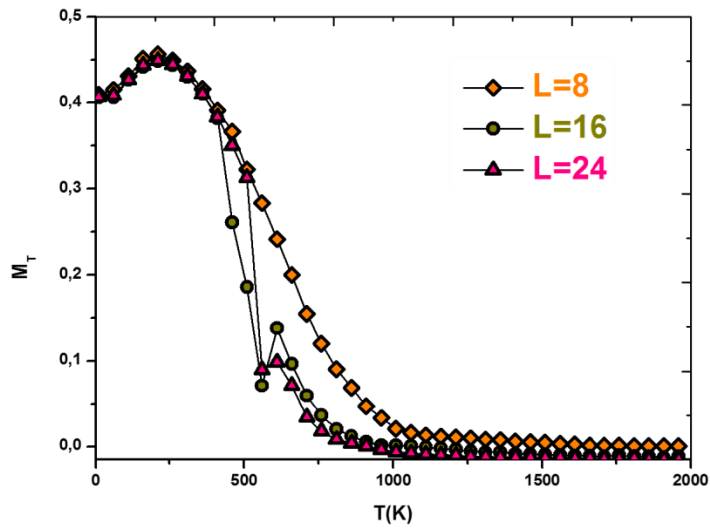


Figure 3-18: Courbe de magnétisation totale pour $L = 8, 16$ et $L=24$.

La Figure 3-19 montre la chaleur spécifique, qui est un paramètre décrivant les fluctuations magnétiques, en fonction de la température. Il a été observé que la courbe de chaleur spécifique pour chaque taille de système expose un comportement non monotone, où le pic apparaît marquant l'occurrence d'une transition de phase de second ordre. De plus, la température de Curie est très sensible à la taille du système et sa valeur est la suivante $T_c(L=8) < T_c(L=16) < T_c(L=24)$.

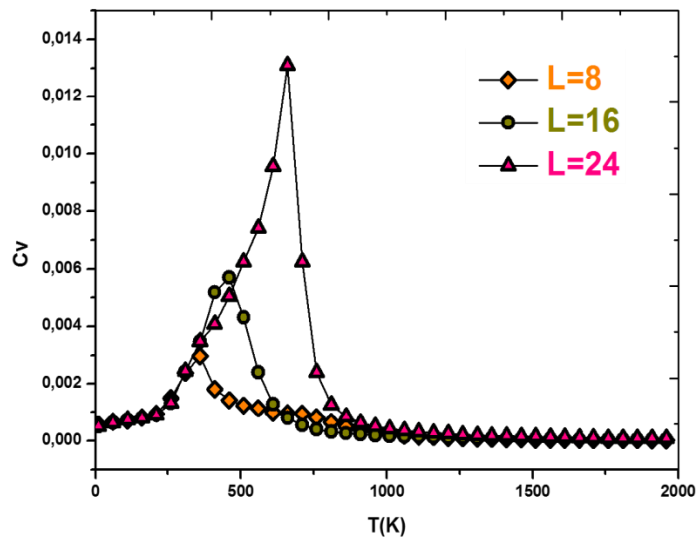


Figure 3-19: Chaleur spécifique en fonction de la température pour $L = 8, 16$ et $L = 24$.

Pour différentes tailles de système, la courbe de susceptibilité magnétique a été calculée et illustrée à la Figure 3-20. Comme prévu, il a été établi que la température chute jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro dans la courbe de magnétisation correspond à l'apparition d'un pic pointu dans la courbe de susceptibilité pour différentes tailles de système.

Cela signifie que la température de transition du matériau Fe_3S_4 , est la même que celle signalée dans la Figure précédente. De plus, l'effet de la taille du système est perceptible puisque la phase de transition d'un second ordre est atteinte rapidement lorsque la taille du système diminue.

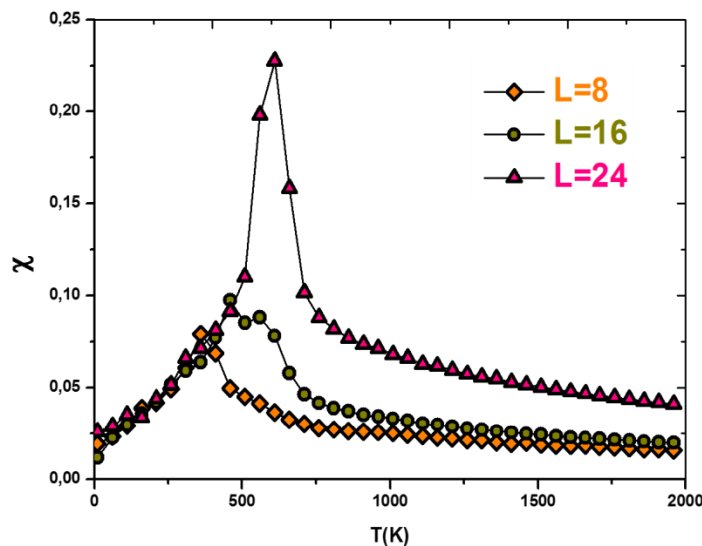


Figure 3-20: Susceptibilité magnétique totale en fonction de la température pour $L = 8, 16$ et $L = 24$.

Afin de caractériser le comportement des grandeurs physiques au voisinage de la température critique décrite dans les Figures 3-18 – 3-20.

Les propriétés magnétiques dépendantes de la taille du système, par la méthode d'échelle de taille finie (Figures 3-21 – 3-23), ont été étudiées. À partir des résultats, les valeurs critiques des exposants et la température de Curie ont été calculées.

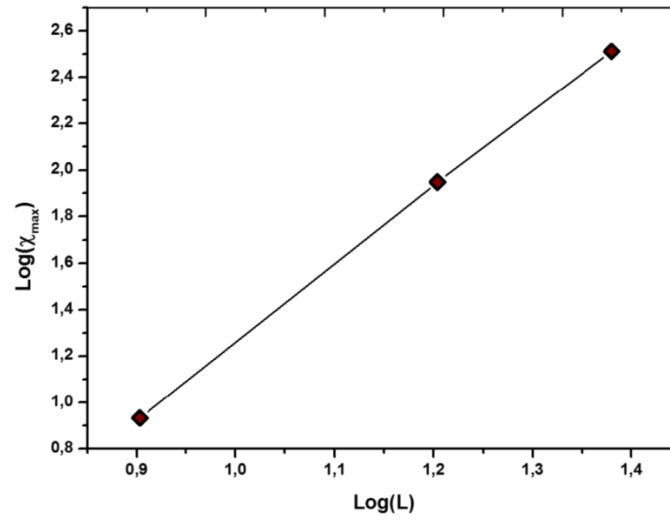


Figure 3-21: Variation log-log des maxima de la susceptibilité en fonction de la taille du système $\log L$.

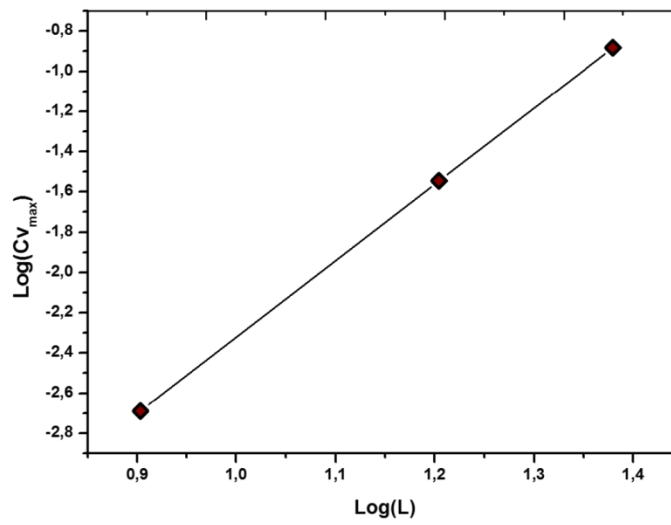


Figure 3-22: Variation log-log des maxima de la chaleur spécifique en fonction de la taille du système de $\log L$.

Pour calculer les exposants critiques (α , β , et γ) et la température critique T_c , nous prenons le logarithme de l'Eq. (6)

$$\log(\chi_{max}(L)) \approx \frac{\gamma}{\nu} \log(L) \quad (19)$$

Et, nous calculons l'exposant critique à partir de la pente (γ/ν) de l'ajustement linéaire comme le montre la Figure 3-21. Ensuite, nous prenons le logarithme de l'Eq. (7)

$$\log(C_{vmax}(L)) \approx \frac{\alpha}{\nu} \log(L) \quad (20)$$

Nous pouvons obtenir l'exposant critique α à partir de la pente (α/ν) de l'ajustement linéaire comme le montre la Figure 3-22. La valeur de l'exposant critique ν et α sont tirées de la relation d'hyperéchelle [217] :

$$\alpha = 2 - d\nu \quad (21)$$

où d est la dimension du système.

Et puis, on extrait les exposants critiques β et γ de la relation ordinaire comme [217] :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (22)$$

À partir des calculs des Figures 3-21 et 3-22, les valeurs des exposants critiques de ce système sont $\nu = 0,32$, $\alpha = 1,11$ et $\gamma = 0,96$. Il est à noter ici, que tous ces exposants ont été calculés par nos soins pour la première fois pour ce modèle (Eq. (2)) décrivant le composé.

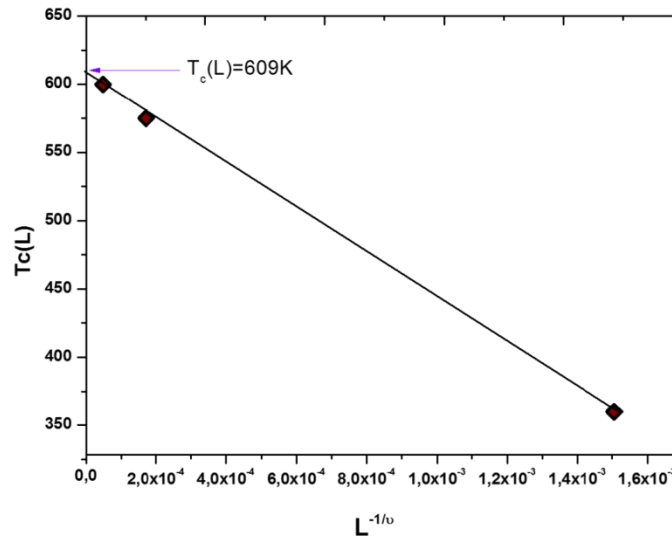


Figure 3-23: Les températures de transition des maxima de $\frac{d(\ln\langle M_T \rangle)}{d(\frac{1}{k_B T})}$ en fonction de $L^{-\frac{1}{\nu}}$.

La valeur de l'exposant critique a été utilisée pour déterminer la température critique (T_c) par la température de transition en fonction de la taille du système. $T_c(L)$ est extrait de l'équation qui a été utilisée pour le calcul de la susceptibilité et Eq. (12):

$$\frac{1}{K_B T_c(L)} = \frac{1}{K_B T_c} + \alpha L^{-\frac{1}{\nu}} \quad (23)$$

Sur la Figure 3-23, nous avons tracé T_c en fonction de $L^{-\frac{1}{\nu}}$. Cette étude a montré que, par extrapolation, la température critique est égale à 609 K. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par l'étude expérimentale [183].

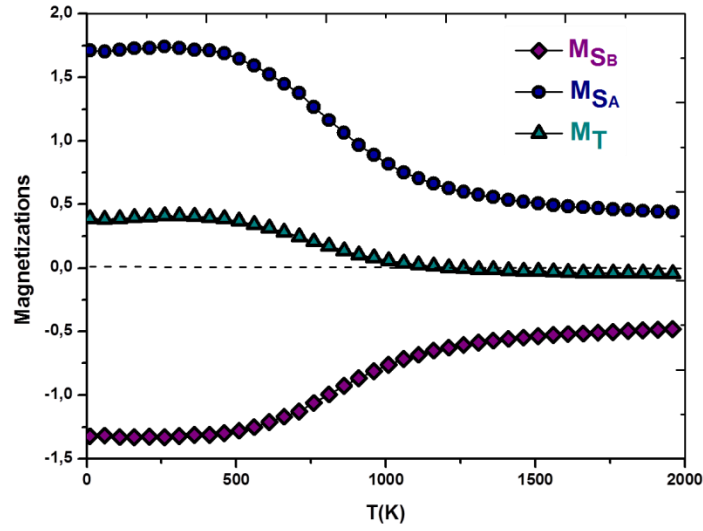


Figure 3-24: Le comportement thermique de l'aimantation partielle et totale pour le champ cristallin $\Delta_a=2$ et $L=16$.

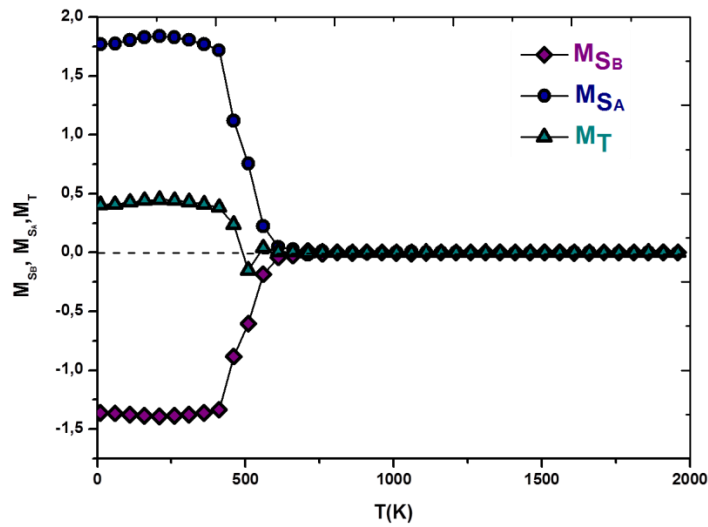


Figure 3-25: Le comportement thermique de l'aimantation partielle et totale pour le champ cristallin $\Delta_a=-2$ et $L=16$.

Afin de donner une image cohérente des phénomènes de compensation, qui s'expliquent par la valeur nulle de l'aimantation totale du système une température de compensation (T_{comp}) inférieure à sa température critique (T_c) [218], nous avons calculé les aimantations en variant le champ cristallin. Sur la Figure 3-24, il est évident que les courbes d'aimantations totales et partielles montrent une décroissance rapide jusqu'à la transition du second ordre, indiquant ainsi qu'il n'y a pas de température de compensation pour les valeurs positives du champ cristallin qui sont extraites des données expérimentales [183]. Cependant, la courbe de magnétisation totale de la Figure 3-25 montre une température de compensation à $T_{\text{comp}}=490\text{K}$ en dessous de la transition de phase du second ordre qui se produit lorsque les aimantations totales et partielles sont annulées pour le champ cristallin $\Delta_a=-2$. Ce phénomène peut s'expliquer par l'égalité de l'aimantation des sous-réseaux en valeur absolue, mais de signe opposé (voir Figure 3-25). A titre de comparaison, les travaux précédents ont montré que des phénomènes de compensation sont apparus pour d'autres composés de Fer-Soufre en utilisant la MCS [216].

IV. Conclusion

Les propriétés électroniques, structurales et magnétiques de la Greigite Fe_3S_4 sont étudiées à l'aide de la DFT et de la MCS. Le modèle mixte étudié est un ferrimagnétique de spins 2 et 5/2. En accord avec des travaux expérimentaux récents sur la Greigite, des calculs Ab-initio ont montré que le composé a un caractère semi-métallique. De plus, MCS a été utilisé pour étudier certains phénomènes critiques du système et les résultats ont montré un comportement similaire de l'expérience dans les courbes de l'aimantation et seule la deuxième transition de phase a été observée. De plus, une analyse d'échelle de taille finie a été utilisée pour établir les exposants critiques et un rapport de cumulant avec différentes tailles de réseau a été utilisé pour calculer la température de Curie. Les exposants correspondants estimés sont $\nu = 0,32$, $\alpha = 1,11$ et $\gamma = 0,96$. La température critique générée est $T_c = 609 \text{ K}$. Par ailleurs, le phénomène de compensation a été observé lorsque les champs cristallins sont négatifs.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physiques de la Pyrrotite ainsi que de la Greigite en utilisant des méthodes de calculs théoriques. Cette étude constitue également une approche différente des études réalisées précédemment et viendra donc compléter les études expérimentales et théoriques précédentes afin d'apporter un complément d'informations sur leurs propriétés physiques.

Cette thèse comporte quatre chapitres et une introduction générale permettant d'assurer une étude complète des composés de sulfures de fer choisis :

Le premier chapitre a été accordé à la description des différents sulfures de fer à partir de quelques données bibliographiques. Nous avons présenté les types de formation des matériaux naturels dans les milieux environnementaux et synthétiques dans les laboratoires. Nous avons établi également une description sur les propriétés physiques de chaque composé obtenu à partir des mesures expérimentales ainsi que leurs utilisations dans des domaines d'application adéquates selon les caractéristiques de chaque composé.

Dans un deuxième temps, nous avons présenté les concepts de base de chaque méthode théorique de calcul utilisée (DFT, MFA, et MCS) dans cette étude. Nous avons également décrit le modèle d'Ising utilisé, et nous avons présenté par la suite les équations de base qui nous permettront de décrire dans le chapitre suivant les propriétés physiques des matériaux.

Le troisième et quatrième chapitre ont été consacrés à nos travaux de recherche et nos résultats. Nous nous sommes focalisés sur l'étude théorique faite par les méthodes citées dans le deuxième chapitre. Dans le troisième chapitre, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du matériau Fe_7S_8 ont été étudiées dans le cadre des calculs Ab-initio, de l'approximation du champ moyen (MFA) et de la simulation Monte Carlo (MCS). Notre étude montre que deux formes des atomes de fer, Fe^{2+} de spin $S = 2$ et Fe^{3+} de spin $\sigma = 5/2$ sont les configurations les plus probables. Un modèle d'Ising mixte avec couplage de spin ferromagnétique entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et entre les ions Fe^{3+} et Fe^{3+} , et avec couplage de spin antiferromagnétique entre les ions Fe^{2+} des couches adjacentes a été utilisé pour étudier les propriétés magnétiques de ce composé. Nous avons démontré que la transition de phase magnétique peut être du premier ou du second ordre, selon la valeur de l'interaction d'échange et du champ cristallin. La présence de lacunes dans une couche de fer sur deux conduit à une annulation incomplète des moments magnétiques, donc à l'apparition du ferrimagnétisme. Des

anomalies dans le comportement de l'aimantation ont été trouvées et comparées aux résultats expérimentaux. L'objectif principal du quatrième chapitre est d'évaluer les propriétés physiques du matériau Fe_3S_4 . Pour ce faire, des calculs Ab-initio et MCS au moyen du modèle de spin mixte ont été utilisés. Le composé Fe_3S_4 est formé de deux sous-réseaux magnétiques, l'un occupé par le tétraèdre A de spin 5/2 et l'autre par l'octaèdre B de spin 2 et 5/2. La densité d'états (DOS) a été étudiée et a confirmé que le composé est un demi-métal. En outre, les courbes de magnétisation, de susceptibilité et de chaleur spécifique ont été déterminées pour différentes tailles du système et à partir desquelles les valeurs des exposants critiques et de la température critique (T_c) ont été calculées. En outre, la magnétisation dépendante de la température pour différentes valeurs de champ cristallin a été analysée pour donner un aperçu des phénomènes de compensation de la relation et de l'effet du champ cristallin. Ainsi, les résultats obtenus dans les deux parties seront validés et discutés selon les résultats expérimentaux et théoriques déjà disponible dans la littérature.

Ces études fondamentales fournissent de nouvelles données magnétiques importantes pour les sulfures de fer qui profiteront aux efforts futurs pour modéliser les aimantations de ces composés dans un large éventail de contextes magnétiques paléomagnétiques et environnementaux.

L'ensemble de ces résultats étant prometteur, il apparaît essentiel d'étendre cette étude à d'autres sulfures de fer naturels, dans l'objectif d'appliquer ce travail sur plusieurs domaines.

Références

- [1] D.J. Vaughan, A.R. Lennie, The iron sulphide minerals: their chemistry and role in nature, *Science Progress* (1933-). 75 (1991) 371–388.
- [2] M. Becker, Z. Ekmekçi, J. Villiers, D. Bradshaw, The mineralogy and reactivity of pyrrhotite from selected nickel ore deposits and its effect on flotation performance, XXV International Mineral Processing Congress 2010, IMPC 2010. 4 (2010).
- [3] E.E. Davis, M. Mottl, A. Fisher, P. DrRabinowitz, T.J. Francis, Ocean Dilling Program, Leg 139 preliminary report; Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, Preliminary Rep. ODP. 39 (1992).
- [4] D. Dunlop, Ö. Özdemir, Magnetizations in Rocks and Minerals, in: *Treatise on Geophysics*, 2007: pp. 277–336. <https://doi.org/10.1016/B978-044452748-6.00093-6>.
- [5] C. Aubourg, J.-P. Pozzi, Toward a new <250°C pyrrhotite–magnetite geothermometer for claystones, *Earth and Planetary Science Letters*. 294 (2010) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.02.045>.
- [6] G. Muttoni, “Wasp-waisted” hysteresis loops from a pyrrhotite and magnetite-bearing remagnetized Triassic limestone, *Geophysical Research Letters*. 22 (1995) 3167–3170. <https://doi.org/10.1029/95GL03073>.
- [7] A.P. Roberts, Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe₃S₄), *Earth and Planetary Science Letters*. 134 (1995) 227–236. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(95\)00131-U](https://doi.org/10.1016/0012-821X(95)00131-U).
- [8] D. Gubbins, E. Herrero-Bervera, eds., *Encyclopedia of Geomagnetism and Paleomagnetism*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4423-6>.
- [9] D. Rickard, M. Mussman, J.A. Steadman, Sedimentary sulfides, *Elements*. 13 (2017) 117–122. <https://doi.org/10.2113/gselements.13.2.117>.
- [10] M.E. Evans, F. Heller, eds., 3 Enviromagnetic minerals, in: *International Geophysics*, Academic Press, 2003: pp. 31–49. [https://doi.org/10.1016/S0074-6142\(03\)80313-3](https://doi.org/10.1016/S0074-6142(03)80313-3).
- [11] E.C. Butler, K.F. Hayes, Effects of Solution Composition and pH on the Reductive Dechlorination of Hexachloroethane by Iron Sulfide, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1276–1284. <https://doi.org/10.1021/es9706864>.
- [12] P. Gissinger-Bonnissel, Comportement du mercure (II) en milieu aqueux en présence d’oxydes (silice et goethite) et de sulfures (pyrite), phdthesis, Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1997. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747374> (accessed July 4, 2021).
- [13] D.J. Vaughan, U. Becker, K. Wright, Sulphide mineral surfaces: theory and experiment, *International Journal of Mineral Processing*. 51 (1997) 1–14. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00035-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00035-5).
- [14] T. Feininger, Rock-Forming Minerals. 5A. Non-Silicates: Oxides, Hydroxides, and Sulphides (2nd edition), *The Canadian Mineralogist*. 49 (2012) 1335–1336. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.5.1335>.
- [15] B.J. Skinner, R.C. Erd, F.S. Grimaldi, Greigite, the thio-spinel of iron; a new mineral, *American Mineralogist*. 49 (1964) 543–555.
- [16] J. Vaughan David, R. Craig James, Sulfide ore mineral stabilities, morphologies, and intergrowth textures.; 3, Pages. (1997). <https://eurekamag.com/research/020/161/020161389.php> (accessed June 23, 2021).
- [17] U. Becker, A.W. Munz, A.R. Lennie, G. Thornton, D.J. Vaughan, The atomic and electronic structure of the (001) surface of monoclinic pyrrhotite (Fe₇S₈) as studied using STM, LEED and quantum mechanical calculations, *Surface Science*. 389 (1997) 66–87. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00370-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00370-1).
- [18] M.E. Fleet, The crystal structure of a pyrrhotite (Fe₇S₈), *Acta Cryst B*. 27 (1971) 1864–1867. <https://doi.org/10.1107/S0567740871004990>.

- [19] A.V. Powell, P. Vaqueiro, K.S. Knight, L.C. Chapon, R.D. Sánchez, Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe_{1-x}S : A powder neutron-diffraction study, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 014415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014415>.
- [20] J.C. Ward, Structure and properties of some iron sulphides, (1970). <https://publications.csiro.au/rpr/pub?list=BRO&pid=procite:f3a897c2-7036-4faf-b779-8b892d4b4e51> (accessed June 23, 2021).
- [21] J. Miller, J. Li, J.C. Davidtz, C. Vos, A review of pyrrhotite flotation chemistry in the processing of PGM ores, *Minerals Engineering.* 18 (2005) 855–865. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.02.011>.
- [22] C.-S. Horng, Unusual Magnetic Properties of Sedimentary Pyrrhotite in Methane Seepage Sediments: Comparison With Metamorphic Pyrrhotite and Sedimentary Greigite, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth.* 123 (2018) 4601–4617. <https://doi.org/10.1002/2017JB015262>.
- [23] C.-S. Horng, A. Roberts, Authigenic or detrital origin of pyrrhotite in sediments?: Resolving a paleomagnetic conundrum, *Earth and Planetary Science Letters.* 241 (2006) 750–762. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.008>.
- [24] M. Kars, K. Kodama, Rock magnetic characterization of ferrimagnetic iron sulfides in gas hydrate-bearing marine sediments at Site C0008, Nankai Trough, Pacific Ocean, off-coast Japan, *Earth, Planets and Space.* 67 (2015) 118. <https://doi.org/10.1186/s40623-015-0287-y>.
- [25] R.A. Berner, Iron Sulfides Formed from Aqueous Solution at Low Temperatures and Atmospheric Pressure, *The Journal of Geology.* 72 (1964) 293–306. <https://doi.org/10.1086/626987>.
- [26] Y. Zhang, Y. Du, H. Xu, Q. Wang, Diverse-shaped iron sulfide nanostructures synthesized from a single source precursor approach, *CrystEngComm.* 12 (2010) 3658–3663. <https://doi.org/10.1039/C002824J>.
- [27] J. Moore, E. Nienhuis, M. Ahmadzadeh, J. McCloy, Synthesis of greigite (Fe_3S_4) particles via a hydrothermal method, *AIP Advances.* 9 (2019) 035012. <https://doi.org/10.1063/1.5079759>.
- [28] Y. Tang, Q.-W. Chen, Y. Xiong, Y. Li, Magnetic field-induced increase in conversion rate of Fe_3S_4 to FeS_2 , *Chinese Journal of Inorganic Chemistry.* 23 (2007) 941–947.
- [29] D.J. Vaughan, Sulfide Mineralogy and Geochemistry: Introduction and Overview, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 61 (2006) 1–5. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.1>.
- [30] M. Tokonami, K. Nishiguchi, N. Morimoto, Crystal Structure of a Monoclinic Pyrrhotite (Fe_7S_8), *American Mineralogist.* 57 (1972) 1066–1080.
- [31] N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, V.A. Kazantsev, A.S. Volegov, D.A. Shishkin, Crystal structure, phase transitions and magnetic properties of pyrrhotite-type compounds $\text{Fe}_{7-x}\text{TixS}_8$, *Physica B: Condensed Matter.* 449 (2014) 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.05.040>.
- [32] M.W.R. Volk, E. McCalla, B. Voigt, M. Manno, C. Leighton, J.M. Feinberg, Changes in physical properties of 4C pyrrhotite (Fe_7S_8) across the 32 K Besnus transition, *American Mineralogist.* 103 (2018) 1674–1689. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6514>.
- [33] A. Menyeh, W. O'reilly, The magnetization process in monoclinic pyrrhotite (Fe_7S_8) particles containing few domains, *Geophysical Journal International.* 104 (1991) 387–399. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1991.tb02519.x>.
- [34] Y. Zhang, Y. Du, H. Xu, Q. Wang, Diverse-shaped iron sulfide nanostructures synthesized from a single source precursor approach, *CrystEngComm.* 12 (2010) 3658–3663. <https://doi.org/10.1039/C002824J>.

- [35] E.F. Bertaut, P. Burlet, J. Chappert, Sur l'absence d'ordre magnetique dans la forme quadratique de FeS, *Solid State Communications*. 3 (1965) 335–338. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(65\)90090-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(65)90090-6).
- [36] B.X. Yuan, H.H. Fu, W.L. Luan, One-Step Synthesis of Fe₃S₄ Micro-Crystals and its Facile Transformation to Fe₇S₈ Micro-Crystals, *Applied Mechanics and Materials*. 130–134 (2012) 1270–1275. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.130-134.1270>.
- [37] J. Cantu, L. Gonzalez, J. Goodship, M. Contreras, M. Joseph, C. Garza, T. Eubanks, J. Parsons, Removal of Arsenic from water using synthetic Fe₇S₈ nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*. 290 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.053>.
- [38] S. Chen, Z. Kang, X. Zhang, J. Xie, H. Wang, W. Shao, X. Zheng, W. Yan, B. Pan, Y. Xie, Highly Active Fe Sites in Ultrathin Pyrrhotite Fe₇S₈ Nanosheets Realizing Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution, *ACS Cent. Sci.* 3 (2017) 1221–1227. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00424>.
- [39] I. Lyubutin, S. Starchikov, C.-R. Lin, S.-Z. Lu, M. Shaikh, K. Funtov, T. Dmitrieva, I. Edelman, R. Ivantsov, Magnetic, structural, and electronic properties of iron sulfide Fe₃S₄ nanoparticles synthesized by the polyol mediated process, *Journal of Nanoparticle Research*. 15 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1397-0>.
- [40] Yu.L. Mikhlin, Ye.V. Tomashevich, G.L. Pashkov, A.V. Okotrub, I.P. Asanov, L.N. Mazalov, Electronic structure of the non-equilibrium iron-deficient layer of hexagonal pyrrhotite, *Applied Surface Science*. 125 (1998) 73–84. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00386-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00386-3).
- [41] S. Takele, G.R. Hearne, Magnetic–electronic properties of FeS and Fe₇S₈ studied by ⁵⁷Fe Mössbauer and electrical measurements at high pressure and variable temperatures, *J. Phys.: Condens. Matter*. 13 (2001) 10077–10088. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/44/319>.
- [42] M. Braga, S.K. Lie, C.A. Taft, W.A. Lester, Electronic structure, hyperfine interactions, and magnetic properties for iron octahedral sulfides, *Phys. Rev. B*. 38 (1988) 10837–10851. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.10837>.
- [43] M.R. Spender, J.M.D. Coey, A.H. Morrish, The Magnetic Properties and Mössbauer Spectra of Synthetic Samples of Fe₃S₄, *Can. J. Phys.* 50 (1972) 2313–2326. <https://doi.org/10.1139/p72-306>.
- [44] J.M.D. Coey, M.R. Spender, A.H. Morrish, The magnetic structure of the spinel Fe₃S₄, *Solid State Communications*. 8 (1970) 1605–1608. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90473-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90473-4).
- [45] L. Chang, A.P. Roberts, Y. Tang, B.D. Rainford, A.R. Muxworthy, Q. Chen, Fundamental magnetic parameters from pure synthetic greigite (Fe₃S₄), *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 113 (2008). <https://doi.org/10.1029/2007JB005502>.
- [46] L. Chang, B.D. Rainford, J.R. Stewart, C. Ritter, A.P. Roberts, Y. Tang, Q. Chen, Magnetic structure of greigite (Fe₃S₄) probed by neutron powder diffraction and polarized neutron diffraction, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 114 (2009). <https://doi.org/10.1029/2008JB006260>.
- [47] A.J. Devey, R. Grau-Crespo, N.H. de Leeuw, Electronic and magnetic structure of Fe₃S₄: GGA+U investigation, *Phys. Rev. B*. 79 (2009) 195126. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195126>.
- [48] P. Vaqueiro, K.S. Knight, L.C. Chapon, R.D. Sánchez, A.V. Powell, Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe₇S₈: A powder neutron-diffraction study, *Phys. Rev. B*. 70 (2004) 014415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014415>.
- [49] F. Cao, W. Hu, L. Zhou, W. Shi, S. Song, Y. Lei, S. Wang, H. Zhang, 3D Fe₃S₄ flower-like microspheres: high-yield synthesis via a biomolecule-assisted solution

- approach, their electrical, magnetic and electrochemical hydrogen storage properties, *Dalton Trans.* (2009) 9246–9252. <https://doi.org/10.1039/B912569H>.
- [50] F. Florindo, L. Sagnotti, Palaeomagnetism and rock magnetism in the upper Pliocene Valle Ricca (Rome, Italy) section, *Geophysical Journal International*. 123 (1995) 340–354. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1995.tb06858.x>.
- [51] M. Krs, F. Novák, M. Krsová, P. Pruner, L. Kouklíková, J. Jansa, Magnetic properties and metastability of greigite-smythite mineralization in brown-coal basins of the Krušné hory Piedmont, Bohemia, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 70 (1992) 273–287. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(92\)90194-Z](https://doi.org/10.1016/0031-9201(92)90194-Z).
- [52] J. Liu, X. Guo, Z. Zhao, B. Li, J. Qin, Z. Peng, G. He, D.J.L. Brett, R. Wang, X. Lu, Fe₃S₄ nanoparticles for arterial inflammation therapy: Integration of magnetic hyperthermia and photothermal treatment, *Applied Materials Today*. 18 (2020) 100457. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100457>.
- [53] Y. Yang, T. Chen, M. Sumona, B.S. Gupta, Y. Sun, Z. Hu, X. Zhan, Utilization of iron sulfides for wastewater treatment: a critical review, *Rev Environ Sci Biotechnol*. 16 (2017) 289–308. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9432-3>.
- [54] Q. Li, Q. Wei, W. Zuo, L. Huang, W. Luo, Q. An, V.O. Pelenovich, L. Mai, Q. Zhang, Greigite Fe₃S₄ as a new anode material for high-performance sodium-ion batteries, *Chem. Sci.* 8 (2016) 160–164. <https://doi.org/10.1039/C6SC02716D>.
- [55] J.C. Slater, J.C. Phillips, *Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*, *Physics Today*. 27 (1974) 49–50. <https://doi.org/10.1063/1.3129035>.
- [56] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [57] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [58] M. Levy, J.P. Perdew, The Constrained Search Formulation of Density Functional Theory, in: R.M. Dreizler, J. da Providência (Eds.), *Density Functional Methods In Physics*, Springer US, Boston, MA, 1985: pp. 11–30. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0818-9_2.
- [59] U. von Barth, L. Hedin, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5 (1972) 1629–1642. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/13/012>.
- [60] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045–1097. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>.
- [61] R.O. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Rev. Mod. Phys.* 61 (1989) 689–746. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>.
- [62] L. Hedin, B.I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 4 (1971) 2064–2083. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/4/14/022>.
- [63] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 13244–13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [64] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.

- [65] D.J. Singh, L. Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, 2nd ed., Springer US, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-29684-5>.
- [66] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566–569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [67] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 16533–16539. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>.
- [68] J.P. Perdew, K. Burke, Comparison shopping for a gradient-corrected density functional, *International Journal of Quantum Chemistry.* 57 (1996) 309–319. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)57:3<309::AID-QUA4>3.0.CO;2-1).
- [69] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson, Ground-state properties of third-row elements with nonlocal density functionals, *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 1997–2000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.1997>.
- [70] B.G. Johnson, P.M.W. Gill, J.A. Pople, The performance of a family of density functional methods, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5612–5626. <https://doi.org/10.1063/1.464906>.
- [71] null Dufek, null Blaha, null Sliwko, null Schwarz, Generalized-gradient-approximation description of band splittings in transition-metal oxides and fluorides, *Phys Rev B Condens Matter.* 49 (1994) 10170–10175. <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.10170>.
- [72] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of ^{57}Fe , *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3545–3548. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3545>.
- [73] S.A. Tolba, K.M. Gameel, B.A. Ali, H. A.Almossalami, N.K. Allam, *The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications*, IntechOpen, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72020>.
- [74] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green Function Method, I. Electronic Structure of Periodic Systems, Undefined. (2006). [https://www.semanticscholar.org/paper/The-Korringa-Kohn-Rostoker-\(KKR\)-Green-Function-I.-Mavropoulos-Papanikolaou/8cc75d52e2e9bd3c560ccae86be2e5fa0d4eb866](https://www.semanticscholar.org/paper/The-Korringa-Kohn-Rostoker-(KKR)-Green-Function-I.-Mavropoulos-Papanikolaou/8cc75d52e2e9bd3c560ccae86be2e5fa0d4eb866) (accessed July 15, 2021).
- [75] K. Sato, Band structure calculation using KKR-Green's function method, (n.d.) 24.
- [76] P.B. Allen, W.H. Butler, Electrical conduction in metals, *Physics Today.* 31 (1978) 44–49. <https://doi.org/10.1063/1.2994869>.
- [77] R. P, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, *Nature.* 139 (1937) 348–349. <https://doi.org/10.1038/139348a0>.
- [78] J.C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846–851. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>.
- [79] J. Korringa, On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal, *Physica.* 13 (1947) 392–400. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(47\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0031-8914(47)90013-X).
- [80] W. Kohn, N. Rostoker, Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium, *Phys. Rev.* 94 (1954) 1111–1120. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1111>.
- [81] T.H. Dupree, Electron scattering in a crystal lattice, *Annals of Physics.* 15 (1961) 63–78. [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(61\)90166-X](https://doi.org/10.1016/0003-4916(61)90166-X).
- [82] J.L. Beeby, S.F. Edwards, The density of electrons in a perfect or imperfect lattice, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* 302 (1967) 113–136. <https://doi.org/10.1098/rspa.1967.0230>.
- [83] G.J. Morgan, Bloch waves and scattering by impurities, *Proc. Phys. Soc.* 89 (1966) 365–371. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/89/2/316>.

- [84] N. Papanikolaou, R. Zeller, P.H. Dederichs, Conceptual improvements of the KKR method, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14 (2002) 2799–2823. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/304>.
- [85] H. Shiba, Classical Spins in Superconductors, *Progress of Theoretical Physics.* 40 (1968) 435–451. <https://doi.org/10.1143/PTP.40.435>.
- [86] P. Soven, Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys, *Phys. Rev.* 156 (1967) 809–813. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.156.809>.
- [87] K. Koepnik, H. Eschrig, Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 1743–1757. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1743>.
- [88] H. Eschrig, The fundamentals of density functional theory, Edition am Gutenbergplatz, Leipzig, 2003.
- [89] H. Eschrig, K. Koepnik, I. Chaplygin, Density functional application to strongly correlated electron systems, *Journal of Solid State Chemistry France.* 176 (2003) 482–495. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00274-3](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00274-3).
- [90] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: $\{\mathrm{O}\}_2$ molecule, *Phys. Rev. B.* 24 (1981) 864–875. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.864>.
- [91] H.L. Skriver, The LMTO Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1984. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-81844-8>.
- [92] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060–3083. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>.
- [93] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. Madsen, L. Marks, WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids, *The Journal of Chemical Physics.* 152 (2020) 074101. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>.
- [94] M. Niss, History of the Lenz-Ising Model 1920–1950: From Ferromagnetic to Cooperative Phenomena, *Arch. Hist. Exact Sci.* 59 (2005) 267–318. <https://doi.org/10.1007/s00407-004-0088-3>.
- [95] E. Ising, Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus, *Z. Physik.* 31 (1925) 253–258. <https://doi.org/10.1007/BF02980577>.
- [96] R.B. Potts, Some generalized order-disorder transformations, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* 48 (1952) 106–109. <https://doi.org/10.1017/S0305004100027419>.
- [97] J. Ashkin, E. Teller, Statistics of Two-Dimensional Lattices with Four Components, *Phys. Rev.* 64 (1943) 178–184. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.64.178>.
- [98] G.M. Schneider, C. Domb and M. S. Green (Hrsg.): Phase Transitions and Critical Phenomena. Academic Press Inc., London, New York 1972. Volume 1: Exact Results, 506 Seiten, Preis: 31\$; Vol. 2, 518 Seiten, Preis: 31 \$, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie.* 77 (1973) 380–380. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19730770517>.
- [99] Statistical Mechanics of Phase Transitions, Oxford University Press, Oxford, New York, 1992.
- [100] H.E. Stanley, Dependence of Critical Properties on Dimensionality of Spins, *Phys. Rev. Lett.* 20 (1968) 589–592. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.20.589>.
- [101] R.J. Baxter, Exactly Solved Models in Statistical Mechanics, Courier Corporation, 2007.
- [102] G. Gallavotti, Thermodynamic Limit and Stability, in: G. Gallavotti (Ed.), *Statistical Mechanics: A Short Treatise*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1999: pp. 111–127. https://doi.org/10.1007/978-3-662-03952-6_4.

- [103] L. Onsager, Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition, *Phys. Rev.* 65 (1944) 117–149. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.65.117>.
- [104] P. Weiss, L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique, *J. Phys. Theor. Appl.* 6 (1907) 661–690. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019070060066100>.
- [105] L.P. Kadanoff, More is the Same; Phase Transitions and Mean Field Theories, *J Stat Phys.* 137 (2009) 777. <https://doi.org/10.1007/s10955-009-9814-1>.
- [106] J. Boudec, D. McDonald, J. Mundinger, A Generic Mean Field Convergence Result for Systems of Interacting Objects, Fourth International Conference on the Quantitative Evaluation of Systems (QEST 2007). (2007). <https://doi.org/10.1109/QEST.2007.8>.
- [107] F. Baccelli, F.I. Karpelevich, M.Y. Kelbert, A.A. Puhalskii, A.N. Rybko, Y.M. Suhov, A mean-field limit for a class of queueing networks, *J. STAT. PHYS.* 66 (1992) 803–825. <https://doi.org/10.1007/BF01055703>.
- [108] J.-M. Lasry, P.-L. Lions, Mean field games, *Jpn. J. Math.* 2 (2007) 229–260. <https://doi.org/10.1007/s11537-007-0657-8>.
- [109] R. Podgornik, Principles of condensed matter physics. P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995, *Journal of Statistical Physics.* 83 (1996) 1263–1265. <https://doi.org/10.1007/BF02179565>.
- [110] W.L. Bragg, E.J. Williams, The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys, *Proceedings of the Royal Society of London Series A.* 145 (1934) 699–730. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0132>.
- [111] H.A. Bethe, W.L. Bragg, Statistical theory of superlattices, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences.* 150 (1935) 552–575. <https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0122>.
- [112] L.D. Landau, On the theory of phase transitions, *Zh.Eksp.Teor.Fiz.* 7 (1937) 19–32.
- [113] P.J. Flory, Thermodynamics of High Polymer Solutions, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 51–61. <https://doi.org/10.1063/1.1723621>.
- [114] G. Fleer, M.A.C. Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at Interfaces*, Springer Netherlands, 1998. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2130-9>.
- [115] T. Kaneyoshi, Differential Operator Technique in the Ising Spin Systems, *Acta Physica Polonica A.* 83 (1993) 703–738. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.83.703>.
- [116] P.C. Martin, Statistical Physics: Statics, Dynamics, and Renormalization, *Physics Today.* 54 (2001) 54–56. <https://doi.org/10.1063/1.1397396>.
- [117] E. Cuevas, A guide to monte carlo simulations in statistical physics, (n.d.). https://www.academia.edu/22352026/A_guide_to_monte_carlo_simulations_in_statistical_physics (accessed July 18, 2021).
- [118] *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford University Press, Oxford, New York, 1999.
- [119] H.E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Oxford University Press, New York, 1971.
- [120] O. Kahn, Magnetism of Heterobimetallics: Toward Molecular-Based Magnets, in: A.G. Sykes (Ed.), *Advances in Inorganic Chemistry*, Academic Press, 1995: pp. 179–259. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(08\)60118-X](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(08)60118-X).
- [121] T. Kaneyoshi, The tricritical point in Ising models with random bonds and crystal-field interactions, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19 (1986) L557–L561. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/25/003>.
- [122] N. Boccara, Dilute Ising models: A simple theory, *Physics Letters A.* 94 (1983) 185–187. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(83\)90379-1](https://doi.org/10.1016/0375-9601(83)90379-1).
- [123] A. Benyoussef, N. Boccara, Phase diagrams of random Ising models : simple and systematic successive approximations, *J. Phys. France.* 44 (1983) 1143–1147. <https://doi.org/10.1051/jphys:0198300440100114300>.

- [124] K.G. Wilson, Renormalization Group and Critical Phenomena. I. Renormalization Group and the Kadanoff Scaling Picture, *Phys. Rev. B.* 4 (1971) 3174–3183. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.3174>.
- [125] J. Oitmaa, High temperature series expansions for griffiths' model of 3He - 4He mixtures, *Physics Letters A.* 33 (1970) 230–231. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(70\)90749-8](https://doi.org/10.1016/0375-9601(70)90749-8).
- [126] K. Binder, P.C. Hohenberg, Surface effects on magnetic phase transitions, *Phys. Rev. B.* 9 (1974) 2194–2214. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.2194>.
- [127] J.M. Hammersley, D.C. Handscomb, Monte Carlo methods, Methuen ; Wiley, London; New York, 1964.
- [128] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *Journal of Chemical Physics.* 21 (1953) 1087–1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>.
- [129] K. Binder, D. Heermann, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction, 5th ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-03163-2>.
- [130] S. Benyoussef, R. Essajai, Y. El Amraoui, H. Ez - Zahraouy, Ab-initio calculations combined with Monte Carlo simulation of the physical properties of Fe₃S₄ compound, *Chemical Physics.* 548 (2021) 111233. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111233>.
- [131] S. Benyoussef, Y.E. Amraoui, H. Ez-Zahraouy, D. Mezzane, Z. Kutnjak, I.A. Luk'yanchuk, M.E. Marssi, Mean field theory and Monte Carlo simulation of phase transitions and magnetic properties of a tridimensional Fe₇S₈ compound, *Phys. Scr.* 95 (2020) 045803. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab5e03>.
- [132] R.J. Glauber, Time-Dependent Statistics of the Ising Model, *Journal of Mathematical Physics.* 4 (1963) 294–307. <https://doi.org/10.1063/1.1703954>.
- [133] U. Wolff, Collective Monte Carlo Updating for Spin Systems, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 361–364. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.361>.
- [134] R.H. Swendsen, J.-S. Wang, Nonuniversal critical dynamics in Monte Carlo simulations, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 86–88. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.86>.
- [135] N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, V.A. Kazantsev, A.S. Volegov, D.A. Shishkin, Crystal structure, phase transitions and magnetic properties of pyrrhotite-type compounds Fe_{7-x}Ti_xS₈, *Physica B: Condensed Matter.* 449 (2014) 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.05.040>.
- [136] L. Chang, M. Winklhofer, A.P. Roberts, M.J. Dekkers, C.-S. Horng, L. Hu, Q. Chen, Ferromagnetic resonance characterization of greigite (Fe₃S₄), monoclinic pyrrhotite (Fe₇S₈), and non-interacting titanomagnetite (Fe_{3-x}Ti_xO₄), *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* 13 (2012). <https://doi.org/10.1029/2012GC004063>.
- [137] A. Menyeh, W. O'reilly, The magnetization process in monoclinic pyrrhotite (Fe₇S₈) particles containing few domains, *Geophys J Int.* 104 (1991) 387–399. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1991.tb02519.x>.
- [138] M.-J. Choi, J. Kim, J.-K. Yoo, S. Yim, J. Jeon, Y.S. Jung, Extremely Small Pyrrhotite Fe₇S₈ Nanocrystals with Simultaneous Carbon-Encapsulation for High-Performance Na-Ion Batteries, *Small.* 14 (2018) 1702816. <https://doi.org/10.1002/smll.201702816>.
- [139] L. Shi, D. Li, J. Yu, H. Liu, Y. Zhao, H. Xin, Y. Lin, C. Lin, C. Li, C. Zhu, Uniform core-shell nanobiscuits of Fe₇S₈@C for lithium-ion and sodium-ion batteries with excellent performance, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 7967–7976. <https://doi.org/10.1039/C8TA00985F>.
- [140] J. Cantu, D. F. Gonzalez, Y. Cantu, T. Eubanks, J. Parsons, Thermodynamic and kinetic study of the removal of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ ions from aqueous solution using Fe ₇ S

- 8 nanomaterial, *Microchemical Journal*. 140 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.003>.
- [141] J. Cantu, L.E. Gonzalez, J. Goodship, M. Contreras, M. Joseph, C. Garza, T.M. Eubanks, J.G. Parsons, Removal of Arsenic from water using synthetic Fe₇S₈ nanoparticles, *Chem Eng J*. 290 (2016) 428–437.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.053>.
- [142] A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Goslowsky, H. Tributsch, Photoactive Synthetic Polycrystalline Pyrite (FeS₂), *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1579–1582.
<https://doi.org/10.1149/1.2114168>.
- [143] D.E. Tsatis, Thermal expansion of pyrrhotite (Fe₇S₈) at high temperatures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 49 (1988) 359–362. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(88\)90092-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(88)90092-3).
- [144] D.E. Tsatis, Thermal expansion of pyrrhotite (Fe₇S₈), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 48 (1987) 489–490. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(87\)90110-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(87)90110-7).
- [145] S. Chen, Z. Kang, X. Zhang, J. Xie, H. Wang, W. Shao, X. Zheng, W. Yan, B. Pan, Y. Xie, Highly Active Fe Sites in Ultrathin Pyrrhotite Fe₇S₈ Nanosheets Realizing Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution, *ACS Central Science*. 3 (2017).
<https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00424>.
- [146] E.F. Bertaut, Contribution à l'étude des structures lacunaires: la pyrrhotine, *Acta Crystallographica*. 6 (1953) 557–561. <https://doi.org/10.1107/S0365110X53001502>.
- [147] M.E. Fleet, The crystal structure of a pyrrhotite (Fe₇S₈), *Acta Cryst B*, *Acta Cryst Sect B*, *Acta Crystallogr B*, *Acta Crystallogr Sect B*, *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem*, *Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem*. 27 (1971) 1864–1867. <https://doi.org/10.1107/S0567740871004990>.
- [148] A.V. Powell, P. Vaqueiro, K.S. Knight, L.C. Chapon, R.D. Sánchez, Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe₇S₈: A powder neutron-diffraction study, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 70 (2004) 014415-1-014415–12.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014415>.
- [149] I. Letard, P. Saintavrit, C. Deudon, XMCD at Fe L_{2,3} edges, Fe and S K edges on Fe₇S₈, *Phys Chem Minerals*. 34 (2007) 113–120. <https://doi.org/10.1007/s00269-006-0132-8>.
- [150] M. IWATA, Z. Kutnjak, Y. ISHIBASHI, R. BLINC, Consideration on the Phase Diagrams of Ferroelectric (Ba,Ca)TiO₃, *Journal of the Physical Society of Japan*. 78 (2009) 054706. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.78.054706>.
- [151] E. Taifi, I. Lukyanchuk, Y. El Amraoui, D. Mezzane, Y. Gagou, Monte Carlo Study of Ferroelectric Properties of Tetragonal Tungsten Bronze Compounds, *Ferroelectrics*. 397 (2010) 1–8. <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.484712>.
- [152] M. Pregelj, A. Zorko, O. Zaharko, Z. Kutnjak, M. Jagodic, Z. Jagličić, H. Berger, M. Souza, C. Balz, M. Lang, D. Arcon, Magnetic phase diagram of the multiferroic FeTe₂O₅Br, *Physical Review B*. 82 (2010) 144438.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.144438>.
- [153] Z. Zarhri, A. Abbassi, H. Ez-Zahraouy, Y. El Amraoui, A. Benyoussef, A.E. Kenz, Magnetic Properties of Transition Metal-Doped CdSe, *J Supercond Nov Magn*. 28 (2015) 2155–2160. <https://doi.org/10.1007/s10948-015-2986-9>.
- [154] R. Lamouri, E.M. Salmani, M. Dehmani, H. Ez-Zahraouy, A. Benyoussef, Electronic Properties and Magnetocaloric Effect of GdNi₄Si: Ab Initio Calculations, Mean Field Approximation, and Monte Carlo Simulation, *J Supercond Nov Magn*. 31 (2018) 1819–1825. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4394-9>.

- [155] Ü. Temizer, M. Tülek, S. Yazar, Dynamic phase diagrams of the mixed Ising bilayer system consisting of spin-3/2 and spin-2, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. 415 (2014) 156–171. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2014.07.085>.
- [156] A.K. Murtazaev, M.K. Ramazanov, M.K. Badiev, Phase transitions and critical phenomena in the antiferromagnetic Ising model on a layered triangular lattice, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. 507 (2018) 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2018.04.106>.
- [157] M. Boughrara, M. Kerouad, A. Zaim, Phase diagrams of ferrimagnetic mixed spin 1/2 and spin 1 Ising nanowire with diluted surface, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. 433 (2015) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2015.02.102>.
- [158] A. Jabar, A. Belhaj, H. Labrim, L. Bahmad, N. Hassanain, Monte Carlo Study of a Blume–Capel Mixed Thin Film with Four-Spin Interactions, *J Supercond Nov Magn*. 28 (2015) 2721–2730. <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3063-0>.
- [159] T. Sahdane, A. Mhirech, L. Bahmad, B. Kabouchi, Monte Carlo Study of Magnetic and Thermal Phase Transitions of a Diluted Magnetic Nanosystem, *J Supercond Nov Magn*. 31 (2018) 1089–1093. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4292-1>.
- [160] A. Jabar, R. Masrour, Spin Compensation Temperatures in the Monte Carlo Study of a Mixed Spin-3/2 and Spin-1/2 Ising Ferrimagnetic System, *J Supercond Nov Magn*. 30 (2017) 2829–2834. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4093-6>.
- [161] F.Z. Chafi, A. Jabar, L. Bahmad, N. Hassanain, B. Fares, A. Mzerd, Study of Magnetic Properties of Fe-Doped CuO: Monte Carlo Simulations, *J Supercond Nov Magn*. 30 (2017) 2123–2128. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-3995-7>.
- [162] H. Bouda, L. Bahmad, R. Masrour, A. Benyoussef, Compensation Behavior in a Ferrimagnetic Mixed Spin-7/2 and Spin-3: Monte Carlo Simulation, *J Supercond Nov Magn*. (2018). <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4894-2>.
- [163] A. Kadiri, G. Dimitri, Ngantso, Y. EL Amraoui, H. Ez-Zahraouy, A. Elkenz, A. Benyoussef, Ferromagnetic Nanoparticles of Ising Spin-1 with a Rubik’s Cube Structure: Monte Carlo Simulations, *J Supercond Nov Magn*. 31 (2018) 4047–4052. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4677-9>.
- [164] A. Razumnaya, Y. Yuzyuk, I. N. Zakharchenko, Y. A. Tikhonov, N. Ortega, A. Kumar, R. Katiyar, M. EL Marssi, I. A. Lukyanchuk, Phase transition in ferroelectric BaTiO₃/SrTiO₃ superlattice: Raman spectroscopy studies, *Ferroelectrics*. 501 (2016) 61–69. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1199201>.
- [165] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, *Technische Universität Wien, Wien*. 28 (2001).
- [166] M. Arejda, M. Kadiri, A. Abbassi, A. Slassi, A. Ait Raiss, L. Bahmad, A. Benyoussef, Magnetic Properties of the DoublePerovskite Ba₂CoUO₆: Ab Initio Method, Mean Field Approximation, and Monte Carlo Study, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 29 (2016). <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3598-8>.
- [167] A. Endichi, H. Zaari, A. Benyoussef, A. El Kenz, Structural, electronic and magnetic properties of LaCr₂Si₂C: Ab initio calculation, mean field approximation and Monte-Carlo simulation, *Results in Physics*. 9 (2018) 1239–1245. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.069>.
- [168] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *The Journal of Chemical Physics*. 21 (1953) 1087–1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>.
- [169] M. Ertaş, M. Keskin, B. Deviren, Dynamic magnetic properties in the kinetic mixed spin-2 and spin-5/2 Ising model under a time-dependent magnetic field, *Physica A*:

- Statistical Mechanics and Its Applications. 391 (2012) 1038–1047.
<https://doi.org/10.1016/j.physa.2011.10.030>.
- [170] J.R.V. Pereira, T.M. Tunes, A.S. de Arruda, M. Godoy, Thermal properties of the mixed spin-1 and spin-3/2 Ising ferrimagnetic system with two different random single-ion anisotropies, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. 500 (2018) 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2018.02.085>.
- [171] J.S. da Cruz Filho, T.M. Tunes, M. Godoy, A.S. de Arruda, Effects of two different random single-ion anisotropies on the critical properties of a mixed spin-2 and spin-5/2 Ising system, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. 450 (2016) 180–192. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2015.12.096>.
- [172] H.K. Mohamad, E.P. Domashevskaya, A.F. Klinskikh, Spin compensation temperatures in the mean-field approximation of a mixed spin-2 and spin-5/2 Ising ferrimagnetic system, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. 388 (2009) 4713–4718. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2009.08.014>.
- [173] J.S. da Cruz Filho, M. Godoy, A.S. de Arruda, Phase diagram of the mixed spin-2 and spin-5/2 Ising system with two different single-ion anisotropies, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. 392 (2013) 6247–6254. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2013.08.007>.
- [174] I.J. Souza, P.H.Z. de Arruda, M. Godoy, L. Craco, A.S. de Arruda, Random crystal-field effects in a mixed spin-1 and spin-3/2 ferrimagnetic Ising system, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. 444 (2016) 589–600. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2015.10.089>.
- [175] R. Masrour, A. Jabar, A. Benyoussef, M. Hamedoun, Magnetic properties of the Ising system on alternate layers of a hexagonal lattice, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. 491 (2018) 1028–1039. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.09.083>.
- [176] N. Hachem, M. Alehyane, A. Lafhal, H. Zahir, M. Madani, A. Alrajhi, M. El Bouziani, Phase diagrams of the ferrimagnetic mixed spin-1/2 and spin-5/2 Ising model under a longitudinal magnetic field, *Physica Scripta*. 94 (2019) 025804. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/aaf53e>.
- [177] L. Gonçalves, Erratum for “Uniaxial Anisotropy Effects in the Ising Model: an Exactly Soluble Model”, *Physica Scripta* 32, 248 (1985), *Physica Scripta - PHYS SCR*. 33 (1986) 192–192. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/33/2/018>.
- [178] O. El Rhazouani, A. Benyoussef, S. Naji, A. El Kenz, Magnetic properties of double perovskite $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$: Mean field approximation and Monte Carlo simulation, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. 397 (2014) 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2013.11.006>.
- [179] N.N. Bogolyubov, On the theory of superfluidity, *J.Phys.(USSR)*. 11 (1947) 23–32.
- [180] B.J. Skinner, R.C. Erd, F.S. Grimaldi, Greigite, the thio-spinel of iron; a new mineral, *American Mineralogist*. 49 (1964) 543–555.
- [181] L. Chang, I. Vasiliev, C. van Baak, W. Krijgsman, M.J. Dekkers, A.P. Roberts, J.D.F. Gerald, A. van Hoesel, M. Winklhofer, Identification and environmental interpretation of diagenetic and biogenic greigite in sediments: A lesson from the Messinian Black Sea, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 15 (2014) 3612–3627. <https://doi.org/10.1002/2014GC005411>.
- [182] A. Picard, A. Gartman, D.R. Clarke, P.R. Girguis, Sulfate-reducing bacteria influence the nucleation and growth of mackinawite and greigite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 220 (2018) 367–384. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.006>.
- [183] L. Chang, A. Roberts, Y. Tang, B. Rainford, A. Muxworthy, Q. Chen, Fundamental magnetic parameters from pure synthetic greigite (Fe_3S_4), *J. Geophys. Res.* 113 (2008). <https://doi.org/10.1029/2007JB005502>.

- [184] J. Moore, E. Nienhuis-Marcial, M. Ahmadzadeh, J. McCloy, Synthesis of greigite (Fe_3S_4) particles via a hydrothermal method, *AIP Advances*. 9 (2019) 035012. <https://doi.org/10.1063/1.5079759>.
- [185] D.J. Vaughan, J.A. Tossell, Electronic structures of sulfide minerals — Theory and experiment, *Phys Chem Minerals*. 9 (1983) 253–262. <https://doi.org/10.1007/BF00309575>.
- [186] A.P. Roberts, L. Chang, C.J. Rowan, C.-S. Horng, F. Florindo, Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe_3S_4): An update, *Reviews of Geophysics*. 49 (2011). <https://doi.org/10.1029/2010RG000336>.
- [187] M. Wu, J.S. Tse, Y. Pan, Electronic structures of greigite (Fe_3S_4): A hybrid functional study and prediction for a Verwey transition, *Sci Rep*. 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep21637>.
- [188] L. Chang, B.D. Rainford, J.R. Stewart, C. Ritter, A.P. Roberts, Y. Tang, Q. Chen, Magnetic structure of greigite (Fe_3S_4) probed by neutron powder diffraction and polarized neutron diffraction, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 114 (2009). <https://doi.org/10.1029/2008JB006260>.
- [189] S. Huang, D. Kang, X. Wu, J. Niu, S. Qin, Pressure-induced structural and spin transitions of Fe_3S_4 , *Scientific Reports*. 7 (2017). <https://doi.org/10.1038/srep46334>.
- [190] F. Cao, W. Hu, L. Zhou, W. Shi, S. Song, Y. Lei, S. Wang, H. Zhang, 3D Fe_3S_4 flower-like microspheres: high-yield synthesis via a biomolecule-assisted solution approach, their electrical, magnetic and electrochemical hydrogen storage properties, *Dalton Trans.* (2009) 9246–9252. <https://doi.org/10.1039/B912569H>.
- [191] W. Liu, L. Jin, J. Xu, J. Liu, Y. Li, P. Zhou, C. Wang, R.A. Dahlgren, X. Wang, Insight into pH dependent Cr(VI) removal with magnetic Fe_3S_4 , *Chemical Engineering Journal*. 359 (2019) 564–571. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.192>.
- [192] J. Liu, X. Guo, Z. Zhao, B. Li, J. Qin, Z. Peng, G. He, D.J.L. Brett, R. Wang, X. Lu, Fe_3S_4 nanoparticles for arterial inflammation therapy: Integration of magnetic hyperthermia and photothermal treatment, *Applied Materials Today*. (2019) 100457. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100457>.
- [193] Q. Li, Q. Wei, Z. Wenbin, L. Huang, W. Luo, Q. An, V. Pelenovich, L. Mai, Q. Zhang, Greigite Fe_3S_4 as a New Anode Material for High-Performance Sodium-Ion Batteries, *Chem. Sci*. 8 (2016). <https://doi.org/10.1039/C6SC02716D>.
- [194] T.-T. Le, S. Huang, P. Ning, W. Wang, Q. Wang, Y. Jiang, Q. He, J. Feng, Z. Hu, Z. Chen, Carbon-Decorated Fe_3S_4 - Fe_7Se_8 Hetero-Nanowires: Interfacial Engineering for Bifunctional Electrocatalysis Toward Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 086501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab8621>.
- [195] D. Santos-Carballal, A. Roldan, N.H.D. Leeuw, CO_2 reduction to acetic acid on the greigite $\text{Fe}_3\text{S}_4\{111\}$ surface, *Faraday Discuss.* (2020). <https://doi.org/10.1039/C9FD00141G>.
- [196] K. Schwarz, P. Blaha, G. Madsen, Electronic Structure Calculations of Solids Using the WIEN2k Package for Material Sciences, *Computer Physics Communications*. 147 (2002) 71–76. [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(02\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00206-0).
- [197] K. Schwarz, DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k, *Journal of Solid State Chemistry*. 176 (2003) 319–328. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00213-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00213-5).
- [198] A.J. Devey, R. Grau-Crespo, N.H. de Leeuw, Electronic and magnetic structure of Fe_3S_4 : $\text{GGA}+\text{U}$ investigation, *Phys. Rev. B*. 79 (2009) 195126. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195126>.
- [199] M.M. Mirhosseini, R. Khordad, Prediction of physical properties of XO (X = Am, Cd, Mg, Zr) compounds using density functional theory, *Eur. Phys. J. Plus*. 131 (2016) 239. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2016-16239-7>.

- [200] D. Santos-Carballal, A. Roldan, R. Grau-Crespo, N.H. de Leeuw, A DFT study of the structures, stabilities and redox behaviour of the major surfaces of magnetite Fe₃O₄, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 21082–21097. <https://doi.org/10.1039/C4CP00529E>.
- [201] R. Essajai, N. Ennassiri, M. Balli, M. Zidane, E. Salmani, O. Mounkachi, M. Rouchdi, A. Abbassi, H. Ez-Zahraouy, A. Mzerd, N. Hassanain, Revisiting the magnetic and magnetocaloric properties of bulk gadolinium: A combined DFT and Monte Carlo simulations, *Phys. Scr.* 96 (2020) 015808. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/abc984>.
- [202] H. Shaili, M. Beraich, A. El hat, M. Ouafi, E. mehdi Salmani, R. Essajai, W. Battal, M. Rouchdi, M. Taibi, N. Hassanain, A. Mzerd, Synthesis of the Sn-based CaSnS₃ chalcogenide perovskite thin film as a highly stable photoabsorber for optoelectronic applications, *Journal of Alloys and Compounds.* 851 (2021) 156790. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156790>.
- [203] H. Shaili, E. Salmani, M. Beraich, W. Battal, M. Ouafi, A. Elhat, M. Rouchdi, H. Ez-Zahraouy, N. Hassanain, A. Mzerd, Enhanced properties of the chemically prepared Gd-doped SrSnO₃ thin films: Experimental and DFT study, *Optical Materials.* 107 (2020) 110136. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110136>.
- [204] R.E. Fdil, R. Essajai, N. Ennassiri, M. Zidane, E. Salmani, A. Abbassi, N. Hassanain, A. Mzerd, H. Ez-Zahraouy, Electronic, magnetic and magneto-caloric properties in intermetallic compound PrSi, *Phase Transitions.* 0 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1844201>.
- [205] R. Essajai, Y. Benhouria, A. Rachadi, M. Qjani, A. Mzerd, N. Hassanain, Shape-dependent structural and magnetic properties of Fe nanoparticles studied through simulation methods, *RSC Adv.* 9 (2019) 22057–22063. <https://doi.org/10.1039/C9RA03047F>.
- [206] R. Essajai, F.Z. Chafi, Y. Benhouria, A. Hassani, M. Qjani, A. Mzerd, N. Hassanain, Structural and magnetic properties of iron nanoparticles: insights from Monte-Carlo and molecular-statics simulations, *Mater. Res. Express.* 6 (2019) 095097. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab30a6>.
- [207] N. Metropolis, S. Ulam, The Monte Carlo Method, *Journal of the American Statistical Association.* 44 (1949) 335–341. <https://doi.org/10.1080/01621459.1949.10483310>.
- [208] J. Kotze, Introduction to Monte Carlo methods for an Ising Model of a Ferromagnet, *ArXiv:0803.0217 [Cond-Mat].* (2008). <http://arxiv.org/abs/0803.0217> (accessed April 9, 2021).
- [209] A. Roldan, D. Santos-Carballal, N.H. de Leeuw, A comparative DFT study of the mechanical and electronic properties of greigite Fe₃S₄ and magnetite Fe₃O₄, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 204712. <https://doi.org/10.1063/1.4807614>.
- [210] E. Ruiz, M. Llunell, P. Alemany, Calculation of exchange coupling constants in solid state transition metal compounds using localized atomic orbital basis sets, *Journal of Solid State Chemistry.* 176 (2003) 400–411. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00238-X](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00238-X).
- [211] S.-H. Cao, W. Wu, G. Zhao, The Curie temperature and magnetic exchange energy in half-metallic greigite Fe₃S₄, *Physica Scripta.* 83 (2011) 045702. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/83/04/045702>.
- [212] F.M. Hashimzade, D.A. Huseinova, Z.A. Jahangirli, B.H. Mehdiyev, Prediction of half-metallic properties in TiCrS₂ and TiCrSe₂ based on density functional theory, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 435 (2017) 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.054>.
- [213] N.A. Noor, M.B. Saddique, B. Ul Haq, A. Laref, M. Rashid, Investigations of half-metallic ferromagnetism and thermoelectric properties of cubic XCrO₃ (X = Ca, Sr, Ba) compounds via first-principles approaches, *Physics Letters A.* 382 (2018) 3095–3102. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2018.07.045>.

- [214] A. Zunger, Electronic Structure of 3d Transition-Atom Impurities in Semiconductors, in: H. Ehrenreich, D. Turnbull (Eds.), Solid State Physics, Academic Press, 1986: pp. 275–464. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60371-9](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60371-9).
- [215] N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, V.A. Kazantsev, A.S. Volegov, D.A. Shishkin, Crystal structure, phase transitions and magnetic properties of pyrrhotite-type compounds $\text{Fe}_{7-x}\text{TixS}_8$, Physica B: Condensed Matter. 449 (2014) 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.05.040>.
- [216] S. Benyoussef, Y.E. Amraoui, H. Ez-Zahraouy, D. Mezzane, Z. Kutnjak, I.A. Luk'yanchuk, M.E. Marssi, Mean field theory and Monte Carlo simulation of phase transitions and magnetic properties of a tridimensional Fe_7S_8 compound, Phys. Scr. 95 (2020) 045803. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab5e03>.
- [217] M.E. Fisher, J.-H. Chen, The validity of hyperscaling in three dimensions for scalar spin systems, Journal de Physique. 46 (1985) 1645–1654. <https://doi.org/10.1051/jphys:0198500460100164500>.
- [218] M. Žukovič, A. Bobák, Critical and compensation phenomena in a mixed-spin ternary alloy: A Monte Carlo study, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 322 (2010) 2868–2873. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.04.043>.