

# THESE

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

**Centre de recherche :** Centre de Recherche en Energie

**Structure de recherche :** Unité Nanomatériaux et Nanotechnologie

**Discipline :** Physique

**Spécialité :** Nanomatériaux, nanoscience et nanotechnologies

*Présentée et soutenue le : 15/07/2021 par :*

**Chouaib AHMANI FERDI**

**Etude de systèmes à base de phosphates, d'oxydes spinelles, de ferrites et d'hexaferrites pour le stockage d'énergie dans les batteries Li-ion et les nanomatériaux magnétiques : Modélisation par la DFT**

## Jury

|                   |     |                                                                                        |                      |
|-------------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Mohammed REGRAGUI | PES | Faculté des sciences, Université Mohammed V de Rabat                                   | Président            |
| Mohammed GAROUM   | PES | Ecole Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat                               | Rapporteur/Examineur |
| Mohammed ADDOU    | PES | Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Université Abdelmalek Essaâdi de Tétouan | Rapporteur/Examineur |
| Ahmed MZERD       | PES | Faculté des sciences, Université Mohammed V de Rabat                                   | Rapporteur/Examineur |
| El Mostapha LOTFI | PES | Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V de Rabat           | Rapporteur/Examineur |
| Yahya BOUGHALEB   | PES | Faculté des sciences, Université Chouaib Doukkali d'El Jadida                          | Invité               |
| Mohammed BELAICHE | PES | Ecole Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat                               | Directeur de thèse   |

**Année universitaire : 2020/2021**

## Remerciements

---

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés sous la direction et l'encadrement du Professeur **Mohammed BELAICHE** au sein de l'équipe de recherche de l'Unité Nanomatériaux et Nanotechnologie (UNN), Centre de Recherche en Energie (CRE) à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V.

Toute ma gratitude et mes sincères remerciements vont à mon encadrant de thèse Monsieur **Mohammed BELAICHE**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat, pour sa confiance, ses conseils précieux et sa disponibilité. Ce grand professeur sans parallèle et unique en son genre pour son expertise, ses qualités scientifiques, pédagogiques et humaines mélangés à celle d'un père, mérite mon entière reconnaissance. Toutes les qualités de ce valeureux personnage ont été sans contredits à l'origine du si bon déroulement de cette thèse. Je le remercie également pour m'avoir accueillie au sein de son équipe de recherche où règne une atmosphère parfaite et adéquate pour mener à bien les différents travaux de recherche.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Mohammed REGRAGUI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur et Doyen de la faculté des sciences de Rabat, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Veuillez agréer, Monsieur, l'assurance de mon profond respect.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur **Mohammed ADDOU**, Professeur de l'Enseignement Supérieur et Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger pour nous avoir accordé l'honneur en jugeant ce travail et d'en être le rapporteur et l'examineur.

Je voudrais remercier Monsieur **Mohammed GAROUM**, Professeur de l'Enseignement Supérieur et Directeur de l'Ecole Normale Supérieure de Rabat pour ce grand honneur qu'il nous a accordé en acceptant de juger ce travail et d'en être le rapporteur et examinateur de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur **Ahmed MZERD**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la faculté des sciences de Rabat pour l'honneur qu'il nous a accordé en acceptant de juger ce travail et d'en être le rapporteur et examinateur de cette thèse.

Je remercie également Monsieur **El Mostapha LOTFI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Rabat pour le grand honneur qu'ils m'ont donné en acceptant d'évaluer ce travail et d'avoir accepté de participer en tant que rapporteurs et examinateurs dans le jury de ma soutenance.

Je suis également reconnaissant à Monsieur **Yahya BOUGHALEB**, Professeur de l'Enseignement Supérieur et Président de l'Université Chouaïb Doukkali d'El Jadida, pour l'intérêt qu'il a manifesté en participant en tant que membre invité dans le jury.

## Dédicace

---

Les mots sont insuffisants pour exprimer mon entière reconnaissance et mon affection envers mes chers parents pour tous les sacrifices qui ont fait pour moi depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. En effet, ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation. Je tiens à remercier mon frère, ma petite famille et spécialement ma chère femme pour leur soutien et leurs prières qui m'ont été un grand secours pour mener à bien mes études.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements et mes profondes reconnaissances à tous les professeurs qui m'ont enseigné et qui par leurs compétences m'ont soutenu dans la poursuite de mes études.

Mes remerciements vont à mes chers amis et collègues de notre équipe de recherche, sous la direction de notre cher Professeur Belaïche, pour leur soutien et leurs conseils et j'espère profondément que l'on puisse continuer les travaux de recherche ensemble dans le futur.

Nombreux sont ceux que je voudrais remercier pour m'avoir aidé, soutenu ou accompagné durant ces années de thèse. C'est pour leur montrer toute ma gratitude et reconnaissance que je consacre cette page.

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers : ma mère, mon père et mon frère

A ma femme bien aimée

A mon cher Professeur

A mes amis et collègues de notre équipe de recherche

## Résumé

---

Cette thèse présente une étude de modélisation de plusieurs matériaux à base de phosphates, d'oxyde spinelle, de ferrites et d'hexaferrites en utilisant des méthodes de calculs de premiers principes dans le cadre de la théorie de fonctionnelle de la densité. La méthode des pseudo-potentiels de type PAW a été utilisée pour l'optimisation géométrique des systèmes étudiés, tandis que la méthode tout-électrons FP-LAPW a été utilisée pour le calcul des énergies totales ainsi que les propriétés magnétiques, électrochimiques et électroniques des systèmes étudiés. La combinaison entre ces deux méthodes utilisées a donné lieu à des résultats en très bon accord avec les résultats expérimentales issue des travaux de notre équipe de recherche et/ou de la littérature.

Le premier objectif de cette thèse vise à mieux comprendre les différents mécanismes régissant des propriétés électrochimiques des systèmes ( $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $x = 3, 2, 1$ ), ainsi que l'origine de l'amélioration de leurs performances électrochimiques lors du dopage avec des cations métalliques tétravalents ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ). L'étude théorique inclut aussi des oxydes métalliques de structure spinelle tel que l'oxyde spinelle de cobalt au lithium et l'oxyde spinelle de cobalt au manganèse. Le deuxième objectif consiste en l'étude théorique des ferrites de zinc, des ferrites de cobalt et hexaferrite de strontium ainsi que les effets du dopage de ces systèmes avec divers éléments terres rares ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$ ) sur leurs propriétés, afin de mieux comprendre et interpréter les données expérimentales établies par notre équipe de recherche et/ou issues de la littérature.

**Mots-clés :** Batteries Li-ion, matériaux magnétiques, phosphates, oxydes spinelles, ferrites, calculs *ab initio*, méthode FP-LAPW.

# Abstract

---

The present thesis presents a modeling study of systems of phosphates, spinel oxides, ferrites and hexaferrites using first-principles calculations within the density functional theory. The projector augmented wave (PAW) method was used for the geometrical optimization of the studied systems, while the all-electron linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method was used for the calculation of the total energies as well as the magnetic, electrochemical and electronic properties of the studied systems. The combination of these two methods has led to results in very good agreement with the experimental results from our research team and/or from the literature.

The first objective of this thesis is to better understand the different mechanisms governing the electrochemical properties of the systems ( $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $x = 3, 2, 1$ ), as well as the origin of the improvement of their electrochemical performances when doped with tetravalent metal cations ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ). The theoretical study also includes metal oxides of spinel structure such as lithium cobalt spinel oxide ( $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ,  $x = 0, 1, 2$ ) and manganese cobalt spinel oxide ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ). The second objective consists on the study of zinc ferrite ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) and strontium hexaferrite ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) as well as the effects of doping these systems with various rare earth elements ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$ ) on their properties, in order to better understand and interpret the experimental data established by our research team and/or from the literature.

**Keywords :** Li-ion Batteries, magnetic materials, phosphates, spinel oxides, ferrites, *ab initio*, FP-LAPW method.

## Abréviations

---

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

**XC** : échange et corrélation (exchange and correlation)

**LDA** : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

**GGA** : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

**GGA+U** : Approximation du gradient généralisé avec inclusion du terme de Hubbard

**GGA+U<sub>sc</sub>** : Approximation du gradient généralisé avec inclusion de paramètre effectif de Hubbard calculé de façon auto-cohérente (with Self Consistently calculated  $U_{\text{eff}}$  parameter).

**mBJ** : la méthode des potentiels d'échange et de corrélation de Becke-Johnson modifiée (modified Becke-Johnson exchange correlation potentials method)

**LVP** :  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  monoclinique

**LIB** : batterie au lithium-ion (Lithium-Ion Battery)

**f.u.** : formule unité

**DOS** : Densité d'états (Density Of States)

**PDOS** : Densité d'états partielle (Partial Density Of States)

**BZ** : Zone de Brillouin (Brillouin Zone)

**XPS** : Spectroscopie Photo électronique à rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**DRX** : Diffractions des Rayons X

**eV** : Electron Volt

**Ry** : Rydberg

**$\mu_B$**  : magnéton de Bohr

**FT-IR**: (Fourier-Transform Infra-Red spectroscopy)

**M<sub>X</sub>** : Métal M dans le site X

**e** : Charge de l'électron

**a, b, c** : Paramètres de maille

**V** : Volume de maille

**u** : Paramètre interne d'oxygène

**AF** : Antiferromagnétique

**VBM** : Maximum de la bande de valence (Valence Band Maximum)

**CBM** : Minimum de la bande de conduction (Conduction Band Minimum)

**LT** : Basse température (Low Temperature)

# Table des matières

---

|                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Remerciements.....                                                                                                                                                                                                                                  | i   |
| Dédicace.....                                                                                                                                                                                                                                       | iii |
| Résumé.....                                                                                                                                                                                                                                         | iv  |
| Abstract .....                                                                                                                                                                                                                                      | v   |
| Abréviations .....                                                                                                                                                                                                                                  | vi  |
| Table des matières.....                                                                                                                                                                                                                             | vii |
| Liste des figures .....                                                                                                                                                                                                                             | ix  |
| Liste des tableaux.....                                                                                                                                                                                                                             | xii |
| Introduction .....                                                                                                                                                                                                                                  | 1   |
| <b>Chapitre 1</b> Généralités sur les nanomatériaux multifonctionnels à base de phosphates, de ferrites et d’hexaferrites et leurs applications dans la nouvelle génération de batteries Li-ion, et les matériaux magnétiques .....                 | 6   |
| 1.1 Vue générale sur les nanomatériaux.....                                                                                                                                                                                                         | 7   |
| 1.2 Application dans les batteries Li-ion.....                                                                                                                                                                                                      | 7   |
| 1.3 Application aux matériaux magnétiques.....                                                                                                                                                                                                      | 16  |
| 1.4 Contribution des calculs de premiers principes .....                                                                                                                                                                                            | 18  |
| <b>Chapitre 2</b> Présentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la méthode FP-LAPW.....                                                                                                                                  | 20  |
| 2.1 Introduction .....                                                                                                                                                                                                                              | 21  |
| 2.2 Approximation de Born-Oppenheimer et principe variationnel .....                                                                                                                                                                                | 22  |
| 2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....                                                                                                                                                                                                  | 24  |
| 2.4 Approximation de la Densité Locale et du Gradient Généralisé.....                                                                                                                                                                               | 28  |
| 2.5 Les méthodes (LDA/GGA)+U et fonctionnelles hybrides.....                                                                                                                                                                                        | 32  |
| 2.6 Les méthodes de calcul des paramètres effectifs de Hubbard $U_{\text{eff}}$ de façon auto-cohérente pour la méthode GGA+Usc.....                                                                                                                | 36  |
| 2.7 Résolution des équations de Kohn-Sham.....                                                                                                                                                                                                      | 39  |
| 2.8 Méthodes, Bases de fonction d’onde et forme du potentiel .....                                                                                                                                                                                  | 44  |
| <b>Chapitre 3</b> Etude des propriétés magnétique, électronique et électrochimique d’oxides spinelles et de phosphates par la méthode GGA+U en utilisant des paramètres effectifs de Hubbard $U_{\text{eff}}$ calculés de façon auto-cohérente..... | 53  |

|                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1 Introduction .....                                                                                                                                                                                                      | 54  |
| 3.2 Procédure générale des calculs de premiers-principes.....                                                                                                                                                               | 59  |
| 3.3 Etude des composés de phosphates de vanadium au lithium $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ pour $x = 3, 2, 1$<br>.....                                                                                              | 62  |
| 3.4 Étude des effets du dopage par des cations tétravalents ( $\text{M} = \text{Sn}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$ et $\text{Ge}^{4+}$ ) sur les<br>propriétés électrochimiques de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .....      | 80  |
| 3.5 Etude du composé oxyde spinelle $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ pour $x = 0, 1, 2$ .....                                                                                                                             | 92  |
| 3.6 Etude du composé oxyde spinelle $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ .....                                                                                                                                                         | 100 |
| 3.7 Conclusion.....                                                                                                                                                                                                         | 108 |
| <b>Chapitre 4</b> Etude des propriétés structurelle, magnétique et électronique de nanomatériaux à<br>base de ferrites et d'hexaferrites dopé avec les éléments terre-rare : Sm, Gd, Ho et La.....                          | 111 |
| 4.1 Introduction .....                                                                                                                                                                                                      | 112 |
| 4.2 Procédure générale des calculs de premiers-principes.....                                                                                                                                                               | 114 |
| 4.3 Etude des composés hexaferrites de Strontium dopés avec Sm, Gd et Ho : $\text{SrFe}_{12-x}\text{X}_x\text{O}_{19}$<br>avec $x=(0, 0,5)$ et $\text{X}=(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho})$ .....                           | 116 |
| 4.4 Etude des ferrites spinelles $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ dopés avec Sm et Gd : $[\text{Zn}_{(1-\delta)}\text{Fe}_\delta]_{\text{A}}[\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{(2-2x-\delta)}(\text{SmGd})_x]_{\text{B}}\text{O}_4$ ..... | 130 |
| 4.5 Etude des ferrites spinelles $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ et $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dopé avec Gd .....                                                                                      | 146 |
| 4.6 Conclusion.....                                                                                                                                                                                                         | 155 |
| Conclusion générale et perspectives .....                                                                                                                                                                                   | 156 |
| Références Bibliographique .....                                                                                                                                                                                            | 159 |
| Production Scientifiques .....                                                                                                                                                                                              | 176 |

## Liste des figures

---

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 1.1</b> – Densité d'énergie volumique (en Wh.L <sup>-1</sup> ) et massique (en Wh.kg <sup>-1</sup> ) pour les différentes technologies de batteries. ....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 8  |
| <b>Figure 1.2</b> – Schématisation du fonctionnement d'une cellule de batterie Li ion à base de nanoparticule de LiCoO <sub>2</sub> à couches lamellées comme matériau de cathode et de graphite comme matériau d'anode. ....                                                                                                                                                                                                                | 11 |
| <b>Figure 1.3</b> – Dimensionnalité de diffusion des ions Li <sup>+</sup> dans les matériaux de cathode pour les batteries Li ion.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 13 |
| <b>Figure 2.1</b> – Schéma descriptif du cycle auto-cohérent. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 40 |
| <b>Figure 2.2</b> – Panorama des différents traitements pour l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et des fonctions d'onde.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 45 |
| <b>Figure 2.3</b> – Répartition de la maille unitaire en sphères atomiques (I) et en une région interstitielle (II). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 49 |
| <b>Figure 2.4</b> – Schéma structurel des différents programmes au sein du code WIEN2k [93]. ..                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 52 |
| <b>Figure 3.1</b> – Représentation schématique des structures cristallines de Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> pour x = 3,2,1, vues par rapport à l'axe a. Les octaèdres V <sup>4+</sup> - O et V <sup>3+</sup> - O sont représentés respectivement en rouge et en bleu. Les tétraèdres P - O sont représentés en jaune. Les sites Li1, Li2 et Li3 sont représentés respectivement en rose, vert et bleu. .... | 66 |
| <b>Figure 3.2</b> – Représentation schématique des polyèdres de Li1, Li2 and Li3 dans la structure Li <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 67 |
| <b>Figure 3.3</b> – Densité totale et partielle d'états (V, P, O et Li) de Li <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> d'après : a) les calculs GGA ; b) les calculs GGA+U. ....                                                                                                                                                                                                                                          | 73 |
| <b>Figure 3.4</b> – Densité totale et partielle d'états (V, P, O et Li) de Li <sub>2</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> d'après les calculs de GGA+U. ....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 75 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figure 3.5</b> – Densité totale et partielle d'états des sphères LAPW V1 et V2 dans $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ d'après les calculs de GGA+U.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 75  |
| <b>Figure 3.6</b> – Densité totale et partielle d'états (V, P, O et Li) de $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ d'après les calculs de GGA+U .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 76  |
| <b>Figure 3.7</b> – Représentation schématique de : a) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ non dopé ; b) $\text{Li}_3\text{V}_{1.88}\text{M}_{0.12}(\text{PO}_4)_3$ dopé avec $\text{M} = (\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Ge})$ . Les sphères rouges représentent les atomes de O. ....                                                                                                                                                                        | 82  |
| <b>Figure 3.8</b> – DOS et PDOS des sphères LAPW de V dans LVP non dopé, par la méthode GGA+U.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 88  |
| <b>Figure 3.9</b> – DOS et PDOS des sphères LAPW de $\text{V}^{3+}$ , $\text{V}'$ et M dans $\text{Li}_3\text{V}_{1.88}\text{M}_{0.12}(\text{PO}_4)_3$ où $\text{M} =$ : a) Sn ; b) Zr ; c) Ge, calculé par la méthode GGA+U. ....                                                                                                                                                                                                                             | 89  |
| <b>Figure 3.10</b> – a) Schéma de la configuration électronique des ions $\text{Co}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{IV}}$ bas spin ; b) Schéma de la structure spinelle de $\text{LiCo}_2\text{O}_4$ .....                                                                                                                                                                                                                                                  | 95  |
| <b>Figure 3.11</b> – Schéma de la structure spinelle de : a) $\text{Co}_2\text{O}_4$ ; b) $\text{LiCo}_2\text{O}_4$ où les ions Li occupent le site tétraédrique 8a et sont représentés par des tétraèdres gris ; c) $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ où les ions Li occupent le site octaédrique 16c et sont représentés par des octaèdres gris. Les sphères bleues et rouges représentent respectivement les ions Co et O.....                             | 95  |
| <b>Figure 3.12</b> – Densité d'états totale et partielle (sphères LAPW de Co) de la structure spinelle $\text{LiCo}_2\text{O}_4$ ; a) DOS et PDOS des ions $\text{Co}^{3.5+}$ d'après les calculs de la méthode GGA ; b) DOS et PDOS des ions $\text{Co}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{IV}}$ bas spin de $\text{LiCo}_2\text{O}_4$ d'après les calculs de la méthode GGA+U. ....                                                                          | 96  |
| <b>Figure 3.13</b> – a) Schéma du champ cristallin de l'ion $\text{Co}^{2+}$ dans le champ tétraédrique ainsi que celui des ions $\text{Co}^{\text{III}}$ et $\text{Mn}^{3+}$ dans le champ octaédrique ; b) Schéma de la maille unitaire de la structure spinelle inverse $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , les sphères rose, bleue, verte et rouge plus petites représentent respectivement les atomes de $\text{Co}_A$ , $\text{Co}_B$ , $\text{Mn}_B$ et O. .... | 102 |
| <b>Figure 3.14</b> – Schémas de la maille unitaire de la structure spinelle inverse $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ montrant uniquement les ions de métaux de transition et représentant les configurations magnétiques étudiées selon les orientations du spin : a) ferromagnétique ; b) antiferromagnétique et c)                                                                                                                                                  |     |

ferrimagnétique ; les ions  $\text{Co}^{2+}_A$ ,  $\text{Mn}^{3+}_B$  et  $\text{Co}^{\text{III}}_B$  sont représentés par des sphères roses, vertes et bleues..... 103

**Figure 3.15** – Densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) des sphères LAPW Co, Mn et O, calculés à partir de : a) la méthode GGA ; b) la méthode GGA+U. .... 106

**Figure 3.16** – Densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) des sphères LAPW Co, Mn et O, calculés à partir de : a) la méthode mBJ ; b) la méthode mBJ avec des orbitales de  $\text{Mn}^{3+}$  détaillées..... 107

**Figure 4.1** – Schémas de la structure d'hexaferrite de strontium de type M, avec indication des 5 sites de Fe et leurs orientations de spin. .... 118

**Figure 4.2** – Energies de substitution  $E_{\text{sub}}$  pour les configurations étudiées, calculées par les méthodes GGA et GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = 3, 4 \text{ et } 6 \text{ eV}$ . .... 121

**Figure 4.3** – Densité d'états (DOS) de l'hexaferrite de strontium de type M  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  calculée par la méthode GGA (en haut) ; et la méthode GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$  (en bas)..... 124

**Figure 4.4** – Largeurs de bandes interdites de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  non-dopé calculées par la méthode GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = (3, 4, 5 \text{ et } 6 \text{ eV})$  ; la ligne verte en pointillé représente la largeur de la bande interdite expérimentale provenant des mesures de l'UV-vis [164]. .... 125

**Figure 4.5** – Densité d'états totale et partielle des sphères LAPW de Fe dans les sites 12k, 2a, 2b, 4f1 et 4f2) de l'hexaferrite de strontium de type M  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  calculée en utilisant la méthode GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$ . .... 126

**Figure 4.6** – Densité d'états totale et partielle des sphères LAPW de Sm, Gd et Ho de : a)  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_{19}$  ; b)  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_{19}$  et c)  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Ho}_{0.5}\text{O}_{19}$  ; en utilisant la méthode GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$ . .... 127

## Liste des tableaux

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau 2.1</b> – Valeurs calculées du paramètre $U_{eff}$ en eV dans la littérature. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 39 |
| <b>Tableau 3.1</b> – Énergie totale en « Ry/maille unité » et énergies relatives en « Ry/maille unité » et en « meV/f.u » de chaque site Li. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 67 |
| <b>Tableau 3.2</b> – Paramètres du système cristallin, du groupe d'espace et des paramètres de maille utilisés pour $LixV_2(PO_4)_3$ pour $x = 3,2,1$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 67 |
| <b>Tableau 3.3</b> – Coordination des sites Li, longueur moyenne des liaisons Li - O des sites Li de $LixV_2(PO_4)_3$ calculés à différentes concentrations de Li ( $x=3,2,1$ ) par rapport aux mesures expérimentales [101], [121]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 70 |
| <b>Tableau 3.4</b> – Longueurs de liaison moyennes V - O et P - O de $LixV_2(PO_4)_3$ calculées à différentes concentrations de Li ( $x=3,2,1$ ) par rapport aux données expérimentales respectives [101], [121]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 70 |
| <b>Tableau 3.5</b> – Constante de Curie théorique de l'ion libre $C_{th}$ (emu.K/mol), constante de Curie expérimentale $C_{exp}$ (emu.K/mol) des Réf. [121], [123], [124], son moment magnétique effectif respectif $\mu_{eff}$ ( $\mu_B/f.u.$ ); Moment magnétique total calculé $M_{tot}$ ( $\mu_B/f.u.$ ), les moments magnétiques de V1 $M(V1)$ et V2 $M(V2)$ ( $\mu_B$ ) et le moment magnétique interstitiel $M_{int}$ ( $\mu_B/f.u.$ ) de $LixV_2(PO_4)_3$ à différentes concentrations de Li ( $x = 3,2,1$ ), en utilisant la méthode GGA+U. .... | 71 |
| <b>Tableau 3.6</b> – Tensions d'intercalation moyenne du Li par rapport au couple $Li + / Li$ pour $LixV_2PO_4$ correspondant aux transitions $x : 3 - 2$ et $x : 2 - 1$ , calculées en utilisant les méthodes GGA et GGA+U, et comparés à d'autres valeurs <i>ab initio</i> et expérimentales .....                                                                                                                                                                                                                                                       | 78 |
| <b>Table 3.7</b> – Paramètres de maille calculés ( $a$ , $b$ , $c$ , $\beta$ et $V$ ) de LVP non dopé et dopé (Sn, Zr ou Ge), ainsi que la variation relative du volume de la maille $\Delta V$ en fonction du dopage, comparés aux données expérimentales. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 84 |
| <b>Tableau 3.8</b> – Longueur de liaison moyenne calculée de $V^{3+} - O$ , $M^{4+} - O$ ( $M = Sn, Zr, Ge$ ) et $V' - O$ , avec leur volume de polyèdre respectif dans les structures LVP non dopé et dopés. ( $V'$ se réfère à l'atome de V le plus proche de l'élément dopant). ....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 85 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tableau 3.9</b> – Volume de la maille calculé $V$ de $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ non dopé et dopé (Sn, Zr ou Ge) pour $x = 3, 2$ comparé aux données expérimentales et à la variation relative $\Delta V$ pour $x : 3 \rightarrow 2$ .<br>.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 86  |
| <b>Table 3.10</b> – Moment magnétique total $M_{\text{tot}}$ calculé en $\mu_B$ par formule unité (f.u.), moments magnétiques de V1, V2 et V' et de la bande d'énergie interdite pour LVP non dopé et dopé par (Sn, Zr ou Ge), comparé aux données expérimentales de LVP non dopé.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 87  |
| <b>Tableau 3.11</b> – Liste des valeurs de tensions pour la structure spinelle $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ par rapport au couple $\text{Li} + / \text{Li}$ correspondant aux transitions $x : 0 \rightarrow 1$ , $x : 1 \rightarrow 2$ , et $x : 0 \rightarrow 2$ , calculées en utilisant les méthodes LDA, GGA, GGA+U, optPBE+U and HSE06, et comparées aux mesures expérimentales.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 99  |
| <b>Tableau 3.12</b> – L'énergie totale calculée pour chacune des configurations magnétiques étudiées, à savoir les configurations ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques avec leur configuration électronique respective pour chaque ion. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 103 |
| <b>Tableau 3.13</b> – Les moments magnétiques de spin par ion, moment magnétique interstitiel et moment magnétique total par formule unité, en $\mu_B$ et en valeur absolue d'après les calculs et l'expérience [155]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 104 |
| <b>Tableau 4.1</b> – Propriétés calculées de l'hexaferrite de strontium non-dopé et dopé $\text{SrFe}_{12-x}\text{X}_x\text{O}_{19}$ avec $x=(0, 0,5)$ et $\text{X}=(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho})$ : Energies de substitution $E_{\text{sub}}$ des configurations $\text{X}, s$ avec l'élément $\text{X}$ dans le site $s$ (en eV) en utilisant la méthode GGA+U ( $U = 3\text{eV}$ ), la multiplicité $g$ , le moment magnétique total $M_{\text{tot}}$ de la maille unitaire contenant 2 formules unité (c'est-à-dire 64 atomes) en $\mu_B$ , le volume de la maille unitaire $V$ (en $\text{\AA}^3$ ), les paramètres de maille $a, b, c, \alpha, \beta$ et $\gamma$ (en degrés $^\circ$ ). .... | 122 |
| <b>Tableau 4.2</b> – Propriétés calculées de l'hexaferrite de strontium non-dopé et dopé $\text{SrFe}_{12-x}\text{X}_x\text{O}_{19}$ avec $x=(0, 0,5)$ et $\text{X}=(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho})$ : moments magnétique de spin des sphères LAPW de Fe $M_{\text{Fe}}$ dans les sites 2a, 2b, 4f1, 4f2 et 12k en $\mu_B$ , moments magnétique de spin des éléments dopants $M(\text{X})$ avec $\text{X}=(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho})$ dans les sites 2a et 12k en $\mu_B$ , le moment magnétique total $M_{\text{tot}}$ de la maille unitaire contenant 2 formules unités (c'est-à-dire 64 atomes) en $\mu_B$ . ....                                                                           | 123 |

# Introduction

---

Les crises énergétique et environnementale sont devenues les principaux sujets de préoccupation du XXI<sup>e</sup> siècle, car ces facteurs sont directement liés au développement technologique ; A cet effet, la recherche de sources d'énergie alternatives se poursuit. Actuellement, l'économie de l'énergie, qui repose principalement sur les combustibles fossiles, est menacée par la diminution des ressources non renouvelables et la demande d'énergie en constante augmentation. En outre, les émissions de CO<sub>2</sub> liées à l'utilisation de combustibles fossiles sont l'une des principales causes du réchauffement climatique, qui devient un enjeu important de la politique énergétique mondiale [1]. En conséquence, les investissements pour l'exploitation des ressources énergétiques renouvelables augmentent dans le monde entier, avec une attention particulière pour les systèmes d'énergie solaire, éolienne et les batteries. Tandis que dans le domaine du transport, ce sont les voitures électriques et hybrides qui vont être l'alternative dans un futur propre et respectueux de l'environnement. En outre, le développement de ces véhicules s'appuie aussi sur l'amélioration des dispositifs de stockage d'énergie, constitués généralement de batteries. Ces nouvelles technologies s'appuieront sur une science des matériaux innovante, et au centre de celle-ci se trouvent les nanomatériaux.

Les batteries lithium-ion (LIB) à haute performance, sont considérées comme l'un des systèmes de stockage d'énergie les plus avancés pour les appareils allant de l'électronique portable aux systèmes de stockage d'énergie à grande échelle, et ce, pour leur densité énergétique élevée, leur rendement énergétique élevé et leur longue durée de vie. L'une des parties les plus importantes dans les batteries LIB est le matériau de cathode qui est principalement responsable des performances de la batterie. C'est pourquoi le matériau cathodique a été au centre de la recherche et du développement des LIB au cours des dernières décennies.

Les matériaux cathodiques les plus largement commercialisés de nos jours pour les appareils électroniques portables et les véhicules électriques et hybrides sont les oxydes métalliques, tels que le LiCoO<sub>2</sub> (137 mAh.g<sup>-1</sup> à partir de 0,5 Li), l'oxyde spinelle LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (125 mAh.g<sup>-1</sup>) [2] et d'autres structures analogues avec des métaux mixtes Ni, Co, Mn [3]–[5]. Cependant, ces matériaux présentent une toxicité élevée, un coût élevé et des problèmes de sécurité en raison de leur instabilité thermique et de leur sensibilité aux électrolytes. Par conséquent, des efforts considérables ont été consacrés à la recherche de matériaux cathodiques alternatifs.

Pour les éoliennes, le développement d'alternateurs plus efficace, écologique et à faible coût est au centre des recherches dans ce domaine. Les aimants permanents qui entrent dans la composition de ces alternateurs, et qui sont d'ailleurs d'une importance majeure, ont été sujet de recherche intensive afin d'améliorer leurs propriétés magnétiques et diminuer leur coût de fabrication. Ceci s'applique aussi pour l'amélioration des moteurs électriques dans les voitures électriques et hybrides.

Dans les travaux menés par notre équipe de recherche, nous avons soigneusement sélectionné des matériaux très prometteurs, à intérêt à la fois scientifique et industriel, en raison de leurs propriétés remarquables, en plus d'être durables, de faible coût, non toxiques, synthétisés par des voies de synthèse simple et économique et pouvant être mis à l'échelle industrielle.

Parmi ces matériaux, le phosphate de vanadium  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 3, 2, 1$ ) monoclinique est un candidat très prometteur, en raison de ses nombreuses caractéristiques telles que son faible coût, sa durabilité, sa grande stabilité thermique et électrochimique, son coefficient de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  élevé ( $\sim 10^{-9} - 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et sa grande capacité théorique ( $197 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  à partir de 3 Li) [6]. Cependant, les mécanismes électrochimiques sous-jacents de ce matériau ne sont pas encore totalement compris, en raison de sa complexité. En plus, on ne trouve dans la littérature que très peu d'études théoriques expliquant l'origine de l'amélioration des performances électrochimiques du matériau lors du dopage cationique, surtout avec des éléments tétravalents.

D'autre part, nous travaillons au sein de notre équipe sur des matériaux magnétiques tels que les ferrites et les hexaferrites. Ils sont dopés par des éléments terres rares afin d'ajuster et d'améliorer leurs propriétés magnétiques. Cependant, la bonne maîtrise du formalisme théorique permettant de corréler les propriétés magnétiques de ces ferrites et hexaferrites avec leurs performances dans les diverses applications constitue un enjeu majeur pour le développement et l'amélioration de ces derniers.

Les calculs de premiers principes, encore appelés *ab initio* (c.à.d. depuis le début) jouent un rôle fondamental dans la compréhension des propriétés des matériaux et, de plus en plus, dans la prédiction des propriétés des nouveaux matériaux. En effet, ces calculs sont un outil de recherche puissant, qui permettent l'étude des propriétés de matériaux à partir des niveaux atomiques et moléculaires. Ils fournissent des données utiles sur la structure de la maille unitaire, sur les propriétés optiques, magnétiques, électrochimiques et électroniques, qui sont difficiles et coûteuses à dévoiler en utilisant les approches expérimentales classiques.

Selon leurs champs d'application, les matériaux étudiés dans cette thèse peuvent être classés en deux catégories :

- Matériaux de cathode pour les batteries Li-ion et piles à combustible (**chapitre 3**)
- Matériaux magnétiques (**chapitre 4**)

Pour les calculs de la présente thèse, nous avons choisi d'utiliser deux méthodes entrant dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La première est la méthode des pseudo-potentiels de type ondes augmentées par projecteur (PAW) pour l'optimisation géométrique des systèmes étudiés. La deuxième est la méthode tout électron des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) pour le calcul des énergies totales ainsi que les propriétés magnétiques, électrochimiques et électroniques des systèmes étudiés.

le premier objectif de cette thèse est :

- l'étude théorique des phosphates de vanadium ( $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $x = 3, 2, 1$ ), par le calcul des propriétés structurales, magnétiques, électrochimique et électronique, afin de mieux comprendre les différents mécanismes régissant des propriétés électrochimiques, ainsi que l'origine de l'amélioration de ses performances électrochimiques lors du dopage de ce matériau avec des cations métalliques tétravalents ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ).
- l'étude théorique des oxydes métalliques de structure spinelle tel que l'oxyde spinelle de cobalt au lithium ( $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ,  $x = 0, 1, 2$ ) et l'oxyde spinelle de cobalt au manganèse ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ).

Ces systèmes sont généralement traités avec une méthode élaborée et peu explorée dans la littérature. Cette méthode donne lieu à des résultats en très bon accord avec les données expérimentales et parmi les plus précis dans la littérature. Celle-ci (méthode GGA+Usc avec des paramètres effectifs de Hubbard calculés de façon auto-cohérente) est détaillée dans les **chapitres 2 et 3**.

Le deuxième objectif de cette thèse est :

- L'étude théorique des ferrites de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) et hexaferrite de strontium ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) par le calcul de leurs propriétés structurales, magnétiques et électronique ainsi que les effets du dopage de ces systèmes avec divers éléments terres rares ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$ ) sur leurs propriétés, afin de mieux comprendre

et interpréter les données expérimentales établis par notre équipe de recherche et/ou issues de la littérature.

Ces systèmes sont traités par des méthodes plus classiques, donnant des résultats en très bon accord avec l'expérience.

La présente thèse est constituée de quatre chapitres, en plus d'une introduction et d'une conclusion.

Dans le premier chapitre, on donne une vue générale sur les nanomatériaux multifonctionnels et leurs applications dans les batteries Li-ion et matériaux magnétiques. Ainsi, on cite les différentes technologies de batteries, leur historique et leur principe de fonctionnement, puis on donne un panorama des différents matériaux constituant les batteries Li ion de la présente génération ainsi que ceux des nouvelles générations. On se focalise ensuite sur les matériaux à base de phosphates, pour passer ensuite aux matériaux magnétiques, où l'on décrit les différentes étapes de développement de ces derniers ainsi que leurs types et applications. On termine avec l'apport des calculs de premiers principes sur le développement de ces matériaux multifonctionnels.

Dans le deuxième chapitre, on présente le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui est au cœur des calculs de premiers principes établis dans cette thèse. On décrit ensuite brièvement les différentes méthodes et approximations largement utilisées dans la littérature. Puis on présente une méthode élaborée, peu utilisée selon la littérature, donnant des résultats parmi les plus précis, et pour laquelle des paramètres sont calculés pour la première fois dans le cadre de la méthode FP-LAPW.

Dans le troisième chapitre, on étudie trois systèmes différents.

- Le premier système comprend les phosphates de vanadium pour lesquelles on étudie : l'énergétique des sites de Li, les changements structuraux à différentes concentrations de lithium ( $x = 3, 2, 1$  dans le  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ) ainsi que leurs propriétés magnétiques et électroniques. En outre, et grâce à l'analyse des propriétés calculées susmentionnées, le phénomène d'ordre de charges dans  $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  est évalué. On calcule aussi la tension moyenne d'intercalation du Lithium, en adoptant la méthode GGA+Usc avec les valeurs du paramètre  $U$  calculées dans la présente thèse de manière auto-cohérente pour les ions de vanadium dans leurs structures respectives. Ensuite, nous effectuons des calculs de premiers

principes sur ces systèmes dopés avec des cation métalliques tétravalents, à savoir  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$ , afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents responsables de l'amélioration des performances électrochimiques observés expérimentalement de ce système lors du dopage avec ces cations tétravalents.

- En analysant les propriétés structurales et magnétiques des systèmes étudiés, nous tentons d'expliquer la stabilité structurale de  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  dopés observée expérimentalement, ainsi que l'augmentation de la conductivité ionique du  $\text{Li}^+$ . De plus, nous proposons un mécanisme derrière l'amélioration de la conductivité électrique de ces systèmes dopés au (Sn, Zr ou Ge) à partir de leurs structures électroniques calculées.
- Le deuxième système est le matériau de type spinelle  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$ , pour lequel on étudie les propriétés électroniques et électrochimiques. Sa structure électronique correspondante est analysée et la tension moyenne d'intercalation du Li est évaluée par la méthode GGA+Usc avec des valeurs de  $U_{\text{eff}}$  des ions Co calculées de manière auto-cohérente dans le cadre du présent travail.
- Le troisième système est le matériau spinelle inverse de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , pour lequel on évalue l'arrangement magnétique de l'état fondamental en considérant différentes configurations magnétiques, les propriétés magnétiques et électroniques sont calculées par la suite sur la base de ces résultats.

Dans le dernier chapitre, on étudie également trois systèmes différents. En utilisant les calculs de premiers principes, on détermine la préférence des sites pour le Sm, Gd et Ho, au sein de l'hexaferrite de strontium de type M, en plus d'étudier les effets de la substitution de ces éléments terres rares dans l'hexaferrite de strontium sur ses propriétés structurales, magnétiques et électroniques. Puis on passe à l'étude des ferrites de zinc (spinelle normale et mixte  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) co-dopé avec Sm et Gd  $[\text{Zn}_{(1-\delta)}\text{Fe}_\delta]_A [\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{(2-2x-\delta)}(\text{SmGd})_x]_B \text{O}_4$ . Enfin, on étudie les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de la ferrite de Co de structure spinelle inverse  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ainsi que celles de la ferrite de Co-Zn spinelle  $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  dopé avec Gd.

# CHAPITRE 1

---

## GÉNÉRALITÉS SUR LES NANOMATÉRIAUX MULTIFONCTIONNELS À BASE DE PHOSPHATES, DE FERRITES ET D'HEXAFERRITES ET LEURS APPLICATIONS DANS LA NOUVELLE GÉNÉRATION DE BATTERIES LI-ION, ET LES MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES

## **1.1 Vue générale sur les nanomatériaux**

Le terme « nano » est beaucoup utilisé aujourd'hui, surtout lorsqu'il s'agit de technologies avancées. Mais que signifie-t-il vraiment ? Le nom vient du mot grec ancien « nanos », qui signifie « nain ». Mais en termes simples, il signifie simplement quelque chose de vraiment, vraiment petit. Nano est l'abréviation de nanomètre, qui est une unité de mesure représentant un milliardième de mètre (0,000000001m). Par définition, un matériau donné est considéré comme nanomatériau si ses dimensions sont entre 1 et 100 nm. Lorsque le terme « nano » est utilisé dans des termes tels que nanoscience et nanotechnologie, il fait référence à des phénomènes qui se produisent à l'échelle atomique. Pour mettre les choses en perspective, l'acide désoxyribonucléique (ADN) présent dans le corps humain a un diamètre d'environ 2,2 à 2,6 nm, tandis qu'un atome de lithium a un diamètre d'environ 0,3 nm et que les électrons de ces atomes n'ont qu'un diamètre de 0,000001 nm.

Les nanomatériaux ont été largement appliqués dans les sciences de la vie, les technologies de l'information, l'environnement et d'autres domaines connexes. Cela est dû en partie aux nouvelles propriétés des nanomatériaux qui diffèrent de celles des matériaux à l'état massif. La proportion d'atomes à leur surface devient importante à mesure que leur taille diminue, ce qui entraîne des comportements spécifiques tels que la réactivité chimique, la conductivité et le magnétisme [7], [8].

Récemment, les matériaux nanostructurés ont également attiré l'attention par leur application dans les dispositifs de stockage d'énergie [9], en particulier pour ceux qui ont des taux de courant de charge/décharge élevés, comme les batteries lithium-ion [10]. Le développement de dispositifs de stockage de l'énergie de nouvelle génération à forte puissance et à haute densité énergétique est la clé du succès des véhicules électriques et hybrides, qui devraient remplacer au moins partiellement les véhicules conventionnels et contribuer à résoudre les problèmes de pollution atmosphérique et de changement climatique.

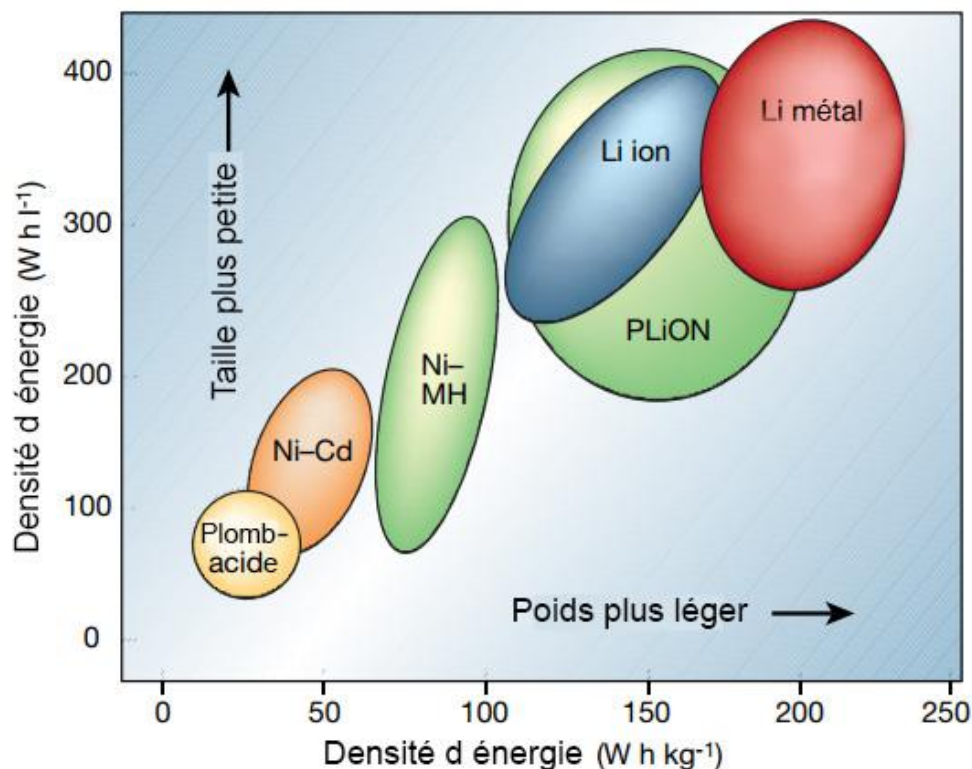
## **1.2 Application dans les batteries Li-ion**

### **1.2.1 Technologies des batteries**

Les batteries présentent de nombreux avantages en tant que source alternative de mécanisme de stockage d'énergie. Actuellement, les technologies de batteries conventionnelles, telles que

les batteries au plomb et au nickel-cadmium, sont lentement remplacées par des batteries au lithium-ion (Li-ion), des technologies de piles à combustible et des batteries au nickel-hydrure métallique. La technologie des batteries Li-ion fait figure de précurseur et de leader du marché par rapport aux autres systèmes énergétiques possibles.

La principale motivation pour utiliser cette technologie de batterie Li-ion est le fait que le lithium est l'élément métallique le plus léger et le plus électropositif, et qu'il permet donc une très haute densité énergétique [11] (**figure 1.1**). Les batteries Li-ion se sont avérées stables sur 500 cycles, peuvent être fabriquées en différentes tailles et nécessitent également très peu d'entretien par rapport aux autres technologies de batteries. Les chercheurs continuent à travailler sur de nombreux aspects de cette technologie, comme la réduction des coûts, l'amélioration de la durée de vie des cycles et l'augmentation de la sécurité. Cette technologie, déjà utilisée dans l'électronique haut de gamme, a récemment été introduite sur les marchés des dispositifs électriques et fait son entrée sur le marché des véhicules électriques et hybrides, ce qui en fait un concurrent sérieux pour alimenter les voitures électriques du futur.



**Figure 1.1** – Densité d'énergie volumique (en Wh.L<sup>-1</sup>) et massique (en Wh.kg<sup>-1</sup>) pour les différentes technologies de batteries [11].

### 1.2.2 Historique de la batterie Li ion

Le lithium est le plus léger de tous les métaux, et possède une très grande valeur de potentiel électrochimique. La première étape de l'exploitation du vrai potentiel du Li-ion a commencé en 1912 par G.N. Lewis qui était le doyen du département de chimie de l'université de Californie à Berkeley. Ce n'est qu'au début des années 1970 que les premières batteries non rechargeables au lithium-ion ont été mises sur le marché, ce qui a été proposé par M.S. Whittingham à Exxon [12]. Ces batteries étaient fabriquées avec le matériau  $\text{TiS}_2$  comme cathode et avec le Li métallique comme anode, alors que la cathode positive fonctionnait bien, l'anode en lithium métallique présentait une croissance de dendrites pendant les cycles.

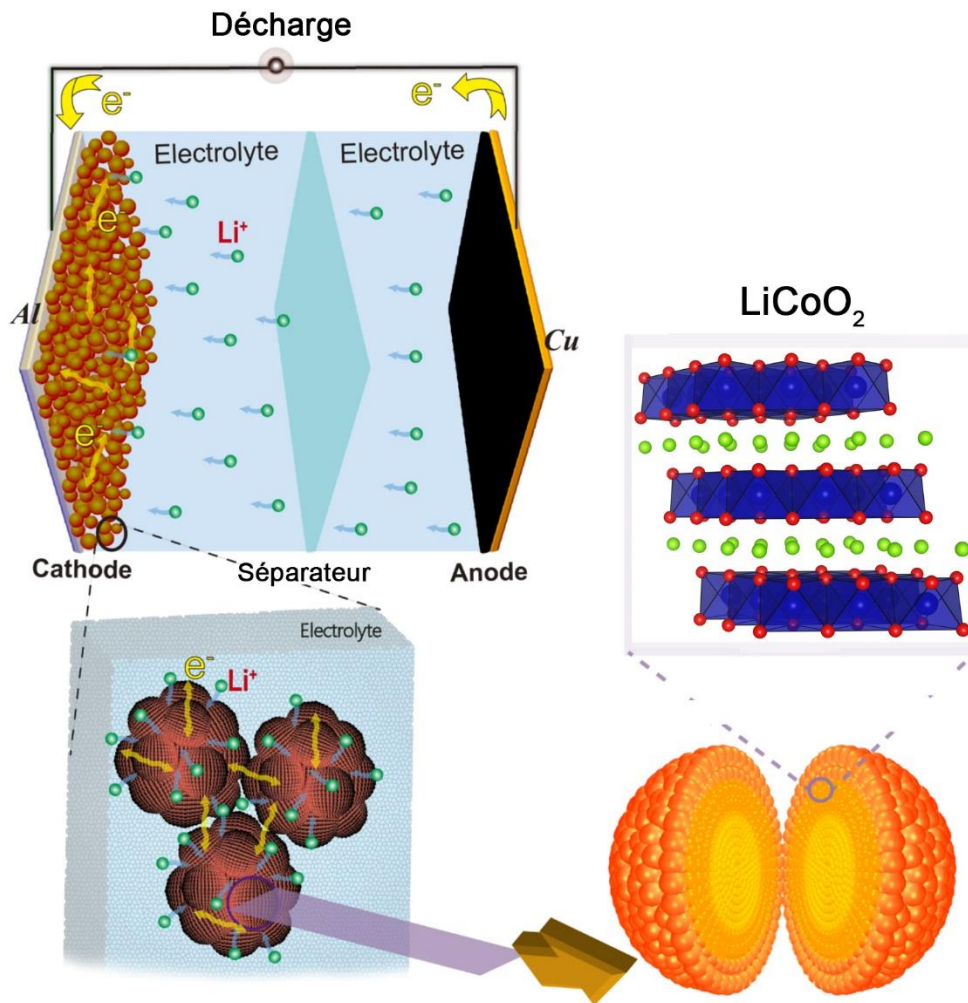
Des tentatives de développement de piles rechargeables au lithium ont suivi dans les années 1980, et il a été constaté que les piles rechargeables utilisant une anode au lithium métallique sont capables de fournir à la fois une haute tension et une excellente capacité. Ces caractéristiques ont conduit à une densité d'énergie élevée de manière extraordinaire, mais ont échoué pour des raisons de sécurité à cause des réactions chimiques violentes qui se produisaient en raison des changements de température. Par conséquent, la recherche a été réorientée vers les batteries au lithium non métalliques utilisant des ions de lithium, qui étaient comparativement sûres par rapport au lithium métal.

Une avancée significative dans le développement des piles au lithium est venue avec la découverte de matériaux d'intercalation où le lithium était utilisé comme matériau d'insertion pour les piles rechargeables. En 1986, les propriétés électrochimiques de l'intercalation du lithium dans le graphite ont été démontrées par Touzain *et al.* [13].

L'intercalation est un processus par lequel des ions métalliques sont retirés ou insérés de manière réversible dans un matériau hôte sans modification structurelle significative de ce dernier. Touzain *et al.* [13] ont démontré l'intercalation réversible du lithium dans le graphite dans une demi-cellule lithium/polymère électrolyte/graphite. Quelques années plus tard, J. Goodenough a proposé les matériaux de la famille  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$  ou  $\text{Ni}$ ) comme matériau de cathode [14], et des recherches ont également été menées pour trouver un substituant aux anodes en Li métallique. Finalement, sur la base des recherches menées par l'équipe de J. Goodenough, la première batterie lithium-ion commerciale a été lancée par Sony en 1991.

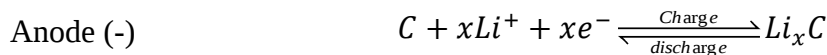
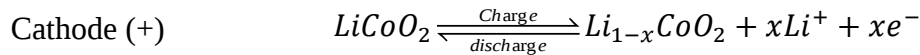
### 1.2.3 Principe de fonctionnement d'une batterie

Une pile électrique est une ou plusieurs cellules électrochimiques qui convertissent l'énergie chimique stockées en énergie électrique. Il existe deux grands types de piles : primaires et secondaires. Les piles primaires sont celles qui ne peuvent pas être rechargées car la réaction chimique à l'intérieur de la pile ne peut pas être inversée et une fois utilisée, elle doit être jetée. Les piles secondaires peuvent être rechargées et réutilisées plusieurs fois. Une batterie Li-ion fait généralement référence à une batterie secondaire dans laquelle l'énergie est stockée chimiquement par des réactions d'oxydo-réduction qui utilisent l'intercalation de lithium entre les électrodes positives (cathode) et négatives (anode), c'est-à-dire que lorsqu'une batterie est chargée et déchargée, les ions de lithium se déplacent d'avant en arrière entre la cathode et l'anode. Une batterie lithium-ion se compose essentiellement de quatre éléments principaux : l'anode, la cathode, le séparateur et l'électrolyte, pour lesquels divers matériaux peuvent être utilisés. La cathode agit comme une électrode positive qui accepte les électrons tout en se réduisant pendant la décharge et l'anode agit comme une électrode négative qui donne les électrons et s'oxyde pendant les cycles de décharge. Les rôles s'inversent pendant la charge. Les électrodes ne se touchent pas mais sont reliées électriquement par l'électrolyte tandis que le séparateur joue le rôle d'un isolant électronique pour empêcher les courts circuits mais permet aux ions de circuler. Ceci est schématisé par la **figure 1.2**.



**Figure 1.2** – Schématisation du fonctionnement d’une cellule de batterie Li-ion à base de nanoparticule de  $LiCoO_2$  à couches lamellées comme matériau de cathode et de graphite comme matériau d’anode [11].

Pour comprendre brièvement ce processus, nous pouvons considérer l'exemple d'une batterie standard au  $LiCoO_2$  dans laquelle le  $LiCoO_2$  agit comme une cathode. Pendant la charge, les ions de lithium se déplacent de la cathode à l'anode et les électrons sont retirés de la cathode par un champ externe, puis sont transférés vers l'anode. Pendant la décharge, l'anode fournit les ions à l'électrolyte et les électrons au circuit externe. Les ions s'intercalent dans la cathode et les électrons du circuit externe retournent vers la cathode pour assurer la neutralité électrique. Cette réaction d'oxydoréduction est illustrée ci-dessous :



La configuration de base de presque toutes les batteries Li-ion se compose de quatre parties principales :

- 1- La cathode, généralement constituée de LiCoO<sub>2</sub>, qui est recouverte d'une feuille d'aluminium.
- 2- L'anode, constituée de microbilles de carbone méso-carboné (MCMB), qui est recouverte d'une feuille de cuivre.
- 3- Un électrolyte qui est un bon conducteur ionique, généralement de type liquide et qui est fabriqué à partir d'une solution de sels de lithium dans des solvants organiques, généralement des carbonates.
- 4- Un séparateur isolant électriquement constitué de couches de polyéthylène et de polypropylène, qui est placé entre l'anode et la cathode pour éviter les courts-circuits.

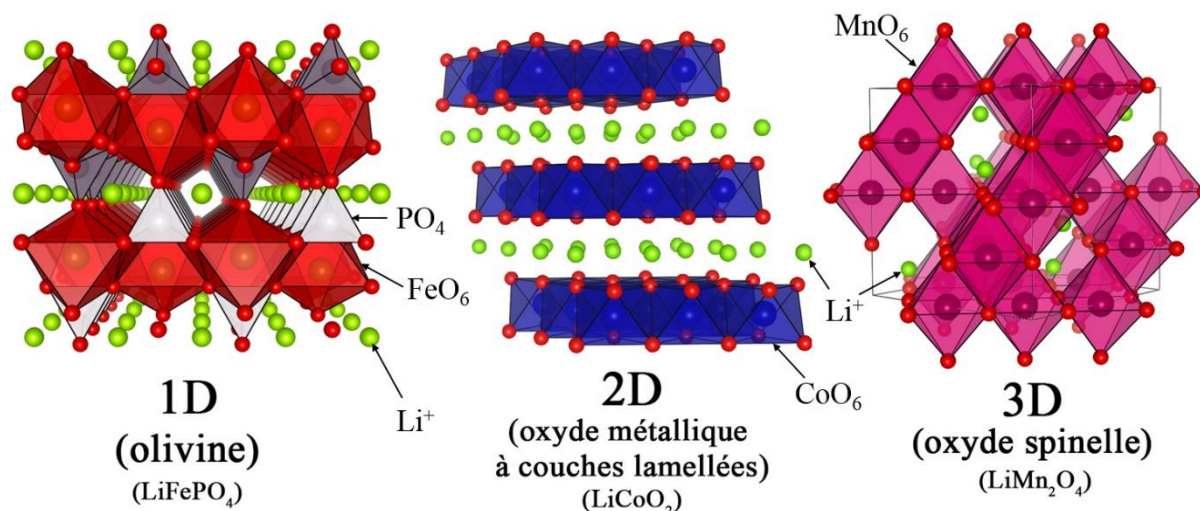
### 1.2.4 Choix des matériaux pour les batteries Li-ion

Comme mentionné ci-dessus, de nouveaux matériaux pour les batteries Li-ion ont fait l'objet de recherches approfondies pendant plusieurs années. Plusieurs matériaux ont été identifiés comme des candidats prometteurs pour la cathode et l'anode de la batterie Li-ion de la prochaine génération et ont été, dans certains cas, commercialisés, ce qui démontre le grand potentiel des matériaux actuellement étudiés.

En général, les matériaux des batteries Li-ion de la prochaine génération peuvent être divisés en sous-catégories basées sur leur mécanisme de stockage des ions Li<sup>+</sup> : électrodes d'intercalation, électrodes de conversion et électrodes en alliage. Cependant, nous nous focalisons particulièrement sur les électrodes d'intercalation dans la présente thèse.

Les électrodes d'intercalation impliquent des matériaux à structure cristalline permettant la diffusion des ions Li<sup>+</sup> dans les sites interstitiels du réseau cristallin. Les structures cristallines les plus courantes comprennent les structures olivine [15], les oxydes métalliques à couches lamellées [16], et les oxydes spinelles [17], selon lesquelles, les cations métalliques forment un

réseau unidimensionnel (1D), bidimensionnel (2D) ou tridimensionnel (3D), respectivement (voir **figure 1.3**).



**Figure 1.3** – Dimensionnalité du réseau de cations métalliques dans les matériaux de cathode pour les batteries Li-ion.

Leur principal attrait réside dans leur excellente stabilité structurale et leur longue durée de vie. Les cathodes actuellement utilisées sont constituées d'oxydes métalliques en couches lamellées tels que  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ . Ces matériaux cathodiques présentent toutefois certaines limites pratiques. Le  $\text{LiCoO}_2$  ne peut s'intercaler que dans la gamme  $\text{LiCoO}_2$  -  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ , ce qui limite la capacité disponible à environ  $130 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Moins cher et plus écologique, le  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  souffre d'un fort mélange de cations Li-Ni, ce qui affecte la formation de la structure et le transport ionique ultérieur. Le  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a quant à lui une stabilité limitée et peut subir une transition de phase à température ambiante [18]. Des études de calcul plus poussées ont cependant montré que l'ajout d'une certaine quantité de nickel, pour former du  $\text{Li}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_2$ , donne un matériau de cathode presque idéal en théorie, en raison de la stabilité de la structure formée par du  $\text{Mn}^{4+}$  coordonné à l'oxygène [19]. Cependant, la capacité de débit de ce matériau était très faible et la mobilité des ions Li dans la structure s'est avérée être fortement liée à la distance entre les couches d'oxygène.

Pour la sécurité de la batterie, en particulier à des taux de désintercalation élevés ou lors d'une décharge/charge typique à des températures élevées, des réactions exothermiques auto-

catalysées de la matière active avec l'électrolyte peuvent se produire, entraînant des instabilités thermiques, un emballement thermique et finalement une défaillance (et parfois une explosion) de la batterie. Des rapports récents sur des incendies provoqués par l'explosion de ces batteries sont un exemple de résultat d'instabilités résultant de l'interaction de la cathode hautement chargée avec l'électrolyte, souvent aidée et parfois facilitée par un court-circuit électrique dû à la formation de dendrite de Li [20]. Les matériaux cathodiques présentant des états d'oxydation intrinsèquement actifs ou instables peuvent potentiellement être réduits en libérant de l'oxygène, qui surpasse ses limites cinétiques à des températures élevées causées par la chaleur du milieu environnant ou éventuellement par l'auto-décharge et le chauffage des cellules. L'oxygène peut réagir vigoureusement et brûler l'électrolyte. Cependant, il existe de nombreux matériaux (matériaux cathodiques) qui ont un potentiel chimique négatif important (difficile à réduire à l'état chargé) et qui sont donc intrinsèquement sûrs à cet égard, le  $\text{LiFePO}_4$  étant cité comme étant un parfait exemple. Il est intéressant, et largement connu, que la chimie la plus répandue des batteries utilisant le  $\text{LiCoO}_2$  est intrinsèquement l'une des moins sûres à l'état chargé, mais offre une bonne capacité de cyclage. Les progrès réalisés dans l'ingénierie des batteries ont largement éliminé ces problèmes, mais plusieurs accidents très médiatisés ont relancé la question de la sécurité des batteries et celle de la sécurité chimique en choisissant des électrolytes ou des matériaux d'électrode plus sûrs [21].

Les matériaux en couches lamellées et les matériaux en structure spinelle souffrent cependant d'une faible diffusivité des ions  $\text{Li}^+$ , et ne peuvent donc satisfaire qu'à des demandes de puissance limitées. Ces dernières années, la recherche s'est principalement concentrée sur l'amélioration de la cinétique des électrodes. La nano-structuration des matériaux actifs offre des avantages significatifs, tels que : des longueurs de diffusion réduites, l'amélioration des performances électriques et ioniques en plaçant des additifs conducteurs comme revêtement de surface sur les matériaux actifs, par opposition à un mélange aléatoire d'additifs en poudre [16]. Parmi les diverses nanostructures formées, on trouve, entre autres, des nanofeuilles, des nanoparticules, des nanofils et des nanotubes [22].

### **1.2.5 Les phosphates dans la nouvelle technologie des batteries Li-ion**

Au cours des 20 dernières années, les matériaux cathodiques à base de phosphates tels que l'olivine  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$ ) [23]–[26] et  $\text{Li}_3\text{M}'_2(\text{PO}_4)_3$  ( $M' = \text{Fe, V}$ ) [27], [28] ont

montré un grand potentiel en tant que candidats prometteurs pour la technologie des batteries Li-ion de nouvelle génération, grâce à leur potentiel redox plus élevé, leur densité énergétique plus élevée et leur stabilité thermique par rapport aux matériaux actuellement utilisés.

Parmi ces matériaux, le  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (LVP) monoclinique est un candidat très intéressant, en raison de ses nombreuses caractéristiques telles que son faible coût, sa durabilité, sa grande stabilité thermique et électrochimique, son coefficient de diffusion des ion  $\text{Li}^+$  plus élevé ( $\sim 10^{-9} - 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) et sa grande capacité théorique ( $197 \text{ mAh.g}^{-1}$  à partir de 3 Li) [6].

En effet, le vanadium est abordable principalement parce qu'il est le 20ème élément le plus abondant avec une abondance de 190 ppm dans la croûte terrestre [6]. Les inquiétudes concernant la toxicité du vanadium dans le LVP peuvent être atténuées grâce à la grande recyclabilité et à la durabilité du matériau LVP [29]. La capacité théorique élevée du LVP est liée à l'insertion possible de 3 ions  $\text{Li}^+$  dans et hors de la structure de manière réversible, ce qui a été démontré expérimentalement [30], faisant du LVP un matériau multiélectronique. La grande stabilité thermique et électrochimique ainsi que la bonne mobilité ionique des ions  $\text{Li}^+$  dans la LVP peuvent être expliquées par sa nature structurale consistant en un réseau tridimensionnel stable de tétraèdres  $\text{PO}_4$  et d'octaèdres  $\text{VO}_6$  partageant leurs arrêtes. Plus de détails sur la structure de LVP sont donnés dans la **section 3.3** du **chapitre 3**.

De plus, le LVP présente un intérêt particulier en raison de sa capacité à atteindre à la fois une haute densité de puissance et une haute densité d'énergie, ce qui est nécessaire pour une technologie de charge extrêmement rapide des batteries Li-ion. Cette nouvelle technologie est très attendue dans l'industrie automobile en raison de sa capacité à améliorer considérablement l'autonomie et la durée de charge des voitures électriques et hybrides [30]. En effet, un travail récent a rapporté que la performance du LVP comme matériau de cathode est considérablement améliorée lorsqu'une valeur de tension de coupure de 4,8 V est utilisée, au lieu de la valeur conventionnelle de 4,3 V [30]. Par conséquent, la densité d'énergie du LVP peut dépasser celle du  $\text{LiFePO}_4$  et la densité de puissance peut être comparable à celle des supercondensateurs.

## **1.3 Application aux matériaux magnétiques**

### **1.3.1 Introduction aux ferrites**

Les ferrites constituent une classe importante de matériaux magnétiques et ont pris une importance considérable au cours des dernières décennies en raison de leur large éventail d'applications dans les communications, l'électronique, l'enregistrement magnétique et les dispositifs basés sur l'absorption des micro-ondes. Au cours de la dernière décennie, les ferrites nanostructurées ont attiré une attention significative en raison des nombreuses propriétés de la ferrite, telles que sa structure, sa réactivité de surface, ses propriétés électriques et magnétiques, qui sont fortement influencées par la phase nanostructurée.

Les dix dernières années ont vu une croissance intensive des activités liées à la synthèse et à l'étude des propriétés des nanoparticules de ferrite superparamagnétique en raison de leur utilisation potentielle dans les applications biotechnologiques et biomédicales [31].

### **1.3.2 Historique du développement des ferrites**

La magnétite ou ferrite ferreuse est une ferrite naturelle, et sa nature magnétique est connue depuis l'Antiquité. En Chine, il y a plus de deux millénaires, la magnétite était utilisée dans les boussoles de marine. Cependant, la préparation de divers types de ferrites et leurs applications industrielles ont commencé au début de 1900. A l'époque, comme les propriétés magnétiques des ferrites étaient inférieures à celles des alliages ferromagnétiques (par exemple, l'alliage Fe-Si), ils n'ont pas beaucoup attiré l'attention de l'industrie. Or, après les années 1950, les ferrites ont trouvé les applications dans le domaine de la radio, de la télévision, de la téléphonie par opérateur, des ordinateurs et des appareils à micro-ondes. À partir de ce moment, les scientifiques, les ingénieurs et les technologues de divers domaines se sont considérablement intéressés par l'exploration des propriétés magnétiques uniques des ferrites, en améliorant les propriétés des ferrites existantes et en élargissant leurs champs d'applications [32].

Au cours des deux dernières décennies, différentes ferrites ont été utilisées dans un large éventail d'applications, à savoir les transformateurs à large bande et à impulsions, les inducteurs, les circuits de télécommunication, les puces de ferrite multicouches, les ferrites à micro-ondes et les absorbeurs d'ondes électromagnétiques. Au cours de la dernière décennie, lorsque les chercheurs ont exploré le comportement superparamagnétique des ferrites, le

domaine de la biomédecine a connu un afflux d'intérêt pour l'utilisation des nanomatériaux magnétiques dans le diagnostic précoce et le traitement efficace de certaines maladies comme le cancer. Actuellement, les propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrite sont exploitées dans divers applications biomédicales telles que les biocapteurs, les médicaments ciblés et les agents de contraste dans l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [31].

### **1.3.3 Les types de ferrites**

Les propriétés magnétiques des ferrites résultent de l'interaction entre des ions métalliques occupant des positions particulières par rapport aux ions oxygène dans la structure cristalline des oxydes de fer. Les ferrites sont généralement classées en 3 catégories : les ferrites spinelles, les ferrites hexagonales, encore appelées hexaferrites, et ferrites grenat.

#### ***a. Les ferrites spinelles***

Les ferrites ont pour formule chimique :  $MFe_2O_4$  avec une structure cristalline de type spinelle. Ici, M représente un ion métallique divalent (tel que Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn) avec un rayon ionique compris entre 0,6 et 1 Å environ. Dans le cas des ferrites spinelle, une combinaison de deux ou plusieurs ions est également possible et peut être appelée solution solide de deux ferrites [33]. Dans ces structures, les ions métalliques sont séparés par des ions d'oxygène, et les ions des sites tétraédriques sont antiparallèles à ceux des sites octaédriques. Dans la majorité des ferrites, les deux sous-réseaux sont différents en nombre et en types d'ions, de sorte qu'il en résulte une magnétisation.

#### ***b. Les hexaferrites***

Les ferrites hexagonales (par exemple  $BaFe_{12}O_{19}$ ) possèdent une maille unitaire hexagonale complexe et appartiennent à des structures magnétoplumbites. Les structures magnétoplumbites ont la formule générale  $A^{2+}O-6B_2^{3+}O_3$ . Les matériaux de ce type ont une forte direction magnétique uni-axiale, ce qui en fait des candidats appropriés pour les aimants permanents [34]. Il existe 6 types d'hexaferrites, dont l'hexaferrite de type-M, tel que l'hexaferrite de baryum ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) et de strontium ( $SrFe_{12}O_{19}$ ).

#### ***c. Les ferrites grenat***

Il existe une autre classe de ferrites appelée ferrites grenat, qui ont la formule générale  $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  ou deux unités de  $Me_3Fe_2(FeO_4)_3$  où Me représente un élément terre rare trivalent tel que l'ytterbium Yb.

Les ferrites sont classées en deux grandes catégories : les matériaux magnétiques doux et les matériaux magnétiques durs. Le mot « doux » signifie temporaire, au sens que le ferromagnétisme n'apparaît que lorsqu'un champ magnétique est appliqué. En revanche, les aimants durs présentent un ferromagnétisme en l'absence de champ extérieur. Les ferrites « doux » les plus courantes sont les ferrites de Mn-Zn, Ni-Zn, etc., tandis que les ferrites durs sont par exemple le  $BaFe_{12}O_{19}$  et  $SrFe_{12}O_{19}$ .

## 1.4 Contribution des calculs de premiers principes

Les calculs de premiers principes, encore appelés *ab initio* jouent un rôle central dans la compréhension de l'origine des propriétés des matériaux et, de plus en plus, dans la prédiction des propriétés des nouveaux matériaux. Alors qu'au début, l'accent était principalement mis sur la détermination de l'énergie, de la position des atomes et de la structure des bandes, les codes modernes calculent aujourd'hui un grand nombre de propriétés différentes allant de la réponse piézoélectrique au blindage par résonance magnétique nucléaire (RMN). En effet, les calculs de premiers principes sont un outil de recherche puissant, qui permet d'étudier les propriétés des matériaux à partir des niveaux atomique et moléculaire. Ils peuvent fournir des informations utiles sur la structure de la maille unitaire, sur les propriétés optiques, magnétiques et électroniques, qui sont difficiles à dévoiler en utilisant les approches expérimentales classiques.

Avec l'avènement de méthodes de plus en plus sophistiquées et la vitesse toujours croissante des ordinateurs au cours des dernières décennies, la précision des calculs de mécanique quantique rivalise, voire dépasse dans certains cas la précision des mesures expérimentales.

Il existe de nombreuses méthodes différentes pour modéliser théoriquement le comportement des électrons et des atomes dans les matériaux. Alors que les approches précédentes se concentraient sur le traitement des électrons par des fonctions d'onde [35], de nombreuses méthodes actuelles utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT – Density Functional Theory) [36], qui présente des avantages considérables en termes de vitesse. Selon la méthode décrite par Kohn et Sham (KS), le système d'électrons à corps multiples en interaction est cartographié sur un système de quasi-particules sans interaction, caractérisé par

des orbitales KS avec une énergie KS spécifique. Elles possèdent de nombreuses propriétés des fonctions des ondes électroniques réelles et il est particulièrement important de pouvoir remplir ces orbitales KS en fonction de leur énergie KS, ce qui permet d'obtenir la densité électronique réelle. L'approche KS nécessite une fonction d'échange et de corrélation (XC) et le potentiel XC correspondant. Cependant, la fonction exacte est inconnue et des approximations sont nécessaires. Plus de détails sont donnés au **chapitre 2**.

Une deuxième étape en termes de méthodes est la façon dont les positions atomiques sont considérées, et il existe deux méthodes principales : les calculs d'agrégats (clusters) pour un nombre fini d'atomes, qui se concentrent sur les propriétés locales d'un certain arrangement atomique, et ceux qui sont conçus pour exploiter la nature périodique de la plupart des solides ; le code WIEN2k est un exemple de cette dernière, et celui-ci est utilisé pour la plupart des calculs dans la présente thèse. Le solide est représenté par une maille unitaire, qui se répète dans les trois directions, correspondant à des conditions limites périodiques. Cela suppose que le solide est parfait, ordonné et infini ; cependant, un vrai cristal diffère de cette situation idéale, car il est fini, peut contenir des défauts ou des impuretés, et peut s'écarter de sa stœchiométrie idéale, et la façon de les traiter se fait généralement à l'aide de super-mailles. Plus de détails sont donnés au **chapitre 2**.

Dans la présente thèse, nous utilisons des calculs de premiers principes pour étudier les propriétés structurales, électrochimiques, magnétiques et électroniques de divers systèmes tels que les phosphates de vanadium, les oxydes métalliques de structure spinelle, les ferrites et les hexaferrites. Nous étudions également les effets du dopage de ces systèmes avec divers éléments et nous utilisons les résultats obtenus pour mieux comprendre et interpréter les données expérimentales établis par notre équipe de recherche et/ou issues de la littérature.

---

PRÉSENTATION DE LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE  
DE LA DENSITÉ (DFT) ET DE LA MÉTHODE FP-LAPW

## 2.1 Introduction

L'étude des propriétés physiques d'un solide, considéré comme étant un système à plusieurs corps, nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger.

Le but est donc de trouver la fonction d'onde  $\Psi$  et l'Energie  $E$  correspondant au système via l'équation de Schrödinger indépendante du temps  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ,  $\hat{H}$  représentant l'opérateur hamiltonien correspondant à l'énergie totale du système. On ne traitera pas l'équation de Dirac du fait que l'on négligera les effets relativistes.

Or, sa solution exacte ne peut être achevée que pour le cas simple de l'atome d'hydrogène. Pour les cas plus complexes, la résolution de l'équation de Schrödinger doit passer par certaines approximations. Ceci est dû à la présence de fortes interactions interélectroniques. En effet, les électrons d'un atome du solide sont très perturbés par la présence des autres atomes, et le mouvement d'un électron donné est corrélé aux mouvements des autres électrons présents dans le système étudié. Ceci explique pourquoi les propriétés des électrons d'un solide diffèrent largement de ceux d'un atome libre. Donc il faudrait tenir compte des interactions entre électrons ainsi que ceux entre les électrons et les noyaux et ceux entre les noyaux.

On trouve deux grandes voies pour la résolution de ce problème : Les méthodes Hartree-Fock, souvent utilisées par les chimistes, et les méthodes de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT - Density Functional Theory) qui sont les plus utilisées par les physiciens. Cette dernière a pour intérêt principal de permettre la modélisation des systèmes étendus (molécules de grandes tailles ou des solides) avec une précision importante. Ces méthodes vont entraîner des calculs que l'on appelle des calculs de premiers principes, car ces derniers sont exempts de paramètres externes arbitraires ou ajustés par l'expérience.

Dans ce chapitre, on va parler des niveaux d'approximation indispensables à la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes. Le premier niveau étant l'approximation de Born-Oppenheimer. Celle-ci permet de séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Le deuxième niveau étant de trouver une équivalence entre un système de particules en interaction et un autre de particules indépendantes. En DFT, ceci amène à exprimer la densité électronique comme étant la somme de densités propres à chaque particule.

## 2.2 Approximation de Born-Oppenheimer et principe variationnel

Afin d'étudier la structure atomique, moléculaire ou bien celle d'un solide, il faudra résoudre l'équation de Schrödinger au niveau des particules élémentaires qui constituent le système étudié, notamment les noyaux et les électrons. Il faut donc prendre trois termes qui sont : l'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$ , la fonction d'onde  $\Psi$  et l'Energie  $E$ .

L'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$  regroupe toutes les contributions à l'énergie totale du système, notamment l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système. Considérons un système constitué de  $N$  électrons et  $M$  noyaux. L'expression de  $\hat{H}$  d'un tel système est donné par :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (2.1)$$

Où  $\hat{T}_e$  et  $\hat{T}_n$  sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des  $N$  électrons et des  $M$  noyaux.  $\hat{V}_{n-n}$ ,  $\hat{V}_{e-e}$  et  $\hat{V}_{n-e}$  sont respectivement les opérateurs énergie potentielle des interactions électrostatique entre les noyaux (répulsives), entre les électrons (répulsives) et entre noyaux et électrons (attractives). Les interactions attractives sont stabilisantes tandis que les interactions répulsives sont déstabilisantes [37], [38].

L'expression de chaque terme de l'opérateur  $\hat{H}$  est explicité comme suit :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) \quad (2.2)$$

$$\hat{T}_n = \sum_{I=1}^M \left( -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \right) \quad (2.3)$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{i=1}^N \sum_{I>i}^M \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right) \quad (2.6)$$

En remplaçant chaque terme de l'Hamiltonien par son expression correspondante, on obtient :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \sum_{I=1}^M \left( -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ - \left( \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) + \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) - \left( \sum_{i=1}^N \sum_{I>i}^M \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right) \right] \quad (2.7)$$

On voit bien que  $\hat{H}$  dépend de  $N + M$  particules, d'où la complexité de sa résolution de manière exacte. Pour résoudre l'équation, on commence par le premier niveau d'approximation qui est celui de Born-Oppenheimer [39]. Celle-ci permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. Les électrons sont bien plus légers que les noyaux, donc ils se déplacent dans le solide plus rapidement comparé aux noyaux. On peut donc négliger l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons. Ceci implique que les électrons sont considérés comme instantanément relaxés relativement aux mouvements des noyaux, et donc, on peut considérer que les électrons sont toujours relaxés pour une position donnée des noyaux dans le solide. En plus, l'énergie potentielle qui découle de l'interaction électrostatique entre les noyaux devient une constante. En prenant en compte cette approximation, le problème se réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système comptant  $N$  électrons plongés dans un potentiel créé par les noyaux noté  $v_{ext}$  (voir équation 2.10)

Il en résulte que la fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  à plusieurs particules en fonction des positions des électrons  $\mathbf{r}_i$  et ceux des noyaux  $\mathbf{R}_i$  peut-être exprimé en un produit d'une fonction d'onde propre aux noyaux et une autre propre aux électrons :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Ainsi l'équation de Schrödinger se scinde en deux équations :

$$\sum_{I=1}^M \left( -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \right) \Phi(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{R}) \quad (2.9)$$

$$\left( \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) - \left( \sum_{i=1}^N \sum_{I>i}^M \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right) \right] \right) \psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

Les deux équations (2.9) et (2.10) sont respectivement propres aux noyaux et aux électrons. Puisque que le problème de  $N$  électrons +  $M$  noyaux est maintenant réduit à  $N$  électrons plongés dans un potentiel externe créé par les noyaux, on va se focaliser sur la résolution de l'équation

(2.10) et le but sera donc de déterminer  $\psi(\mathbf{r})$  la fonction d'onde des électrons et son énergie correspondante  $E$ . Pour cela on utilise le principe variationnel. En effet, la fonction d'onde du système de l'état fondamental  $\psi_0(\mathbf{r})$  correspond à une Energie  $E_0$  de telle sorte qu'une autre fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$ , qui n'est pas celle de l'état fondamental, correspondra toujours à une énergie  $E$  qui sera supérieure à  $E_0$ . Donc, on doit chercher une fonction d'onde qui minimise l'énergie. Pour cela, on applique les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui sont l'objet de la prochaine section.

## 2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle densité de la densité (DFT) permet de reformuler le problème en utilisant la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  comme fonction principale, ce qui conduit en principe à la solution pour l'état fondamental. En effet, l'intérêt de passer de la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$  à la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est de réduire le nombre de degré de liberté de  $3N$  à ceux d'une fonction scalaire dans l'espace tri-dimensionnel. De plus,  $\rho(\mathbf{r})$  est une observable, tandis que  $\psi(\mathbf{r})$  ne l'est pas. Le carré du module de la fonction d'onde représente la densité de probabilité de trouver l'électron dans un élément de volume  $d\mathcal{V}$  centré au point  $\mathbf{r}$  tel que :

$$d\mathcal{P} = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathcal{V} \quad (2.11)$$

Par définition, la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité volumique de probabilité de trouver un électron dans un élément de volume  $d\mathcal{V}$  centré au point  $\mathbf{r}$  tel que :

$$\int_{\text{espace}} \rho(\mathbf{r}) d\mathcal{V} = N \quad (2.12)$$

Cette formulation se basant sur  $\rho(\mathbf{r})$  est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [36].

### 2.3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

**Premier Théorème :** Pour tout système d'électrons interagissant dans un potentiel externe  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  crée par les noyaux, la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  est uniquement déterminée par ce potentiel.

**Deuxième Théorème :** Il existe une fonctionnelle universelle  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , pour tout potentiel externe  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  satisfaisant les conditions  $\rho(\mathbf{r}) > 0$  et  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathcal{V} = N$ . Pour un potentiel  $v_{ext}(\mathbf{r})$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle ; la densité  $\rho(\mathbf{r})$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\rho_0(\mathbf{r})$  de l'état fondamental.

Le premier théorème stipule que l'on peut déterminer l'hamiltonien  $H_e$  de façon unique en connaissant  $N$  le nombre d'électrons du système et  $v_{ext}$  le potentiel externe, et donc d'accéder à la fonction d'onde  $\psi_0$  et à l'énergie  $E_0$  de l'état fondamental.

Le deuxième théorème repose sur le fait que toute densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  engendra nécessairement une énergie  $E$  qui sera supérieure ou égale celle de l'état fondamental  $E_0$ . Et donc l'enjeu sera de trouver la densité  $\rho_0(\mathbf{r})$  qui minimise l'énergie du système. Cette densité  $\rho_0(\mathbf{r})$  correspondra à celle de l'état fondamentale. Ces deux théorèmes ont l'avantage de permettre la résolution de l'équation de Schrödinger moyennant la densité électronique comme variable principale. Le recherche de l'énergie de l'état fondamental pourra donc s'accomplir de manière itérative suivant une loi variationnel.

Puisque le nombre d'électrons  $N$  est déterminé par  $\rho$ , cela signifie que celle-ci détermine également la fonction d'onde de façon unique et ainsi toutes les propriétés électroniques du système. On peut donc considérer que l'énergie du système est une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.13)$$

On introduit la fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn qui regroupe les termes indépendants du système, les séparant de ceux qui dépendent du système défini par  $N$  et  $v_{ext}$  :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.14)$$

$$\text{Et donc :} \quad E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + V_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathcal{V} \quad (2.15)$$

La connaissance de  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$  sera suffisante pour déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Or, cette fonctionnelle demeure inconnue de façon exacte à l'heure actuelle. Pour cela, il est nécessaire d'adopter des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham

### 2.3.2 Les équations de Kohn-Sham

Cette approche est constituée de deux approximations [40] :

La première approximation permet de traiter le terme de l'énergie cinétique de façon plus précise, en introduisant des orbitales mono-électroniques, c'est-à-dire que l'on passe d'une fonction d'onde à  $N$  électrons  $\psi$  à  $N$  fonctions d'ondes à un seul électron  $\varphi_i$ . On détermine ainsi la densité électronique grâce à la sommation de ces fonctions d'ondes à un seul électron  $\varphi_i$  sur tous les états occupés, tel que :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

La deuxième approximation permet de redéfinir le système étudié comme étant un système de fermions fictifs sans interactions et de même densité  $\rho(\mathbf{r})$  que celle du système réel. Cela engendre l'apparition, de manière séparée, de termes d'interactions interélectroniques sous forme de corrélations par rapport aux autres termes. En appliquant cette approximation, on peut scinder l'énergie cinétique  $T_e[\rho(\mathbf{r})]$  du système de  $N$  électrons en interaction en deux parties : une partie indépendante  $T_e^{ind}[\rho(\mathbf{r})]$  et une autre dépendante des interactions  $T_e^{dep}[\rho(\mathbf{r})]$ , tel que :

$$T_e[\rho(\mathbf{r})] = T_e^{ind}[\rho(\mathbf{r})] + T_e^{dep}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i^* \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right| \varphi_i \rangle + T_e^{dep}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

De même, on peut scinder l'énergie potentielle  $V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})]$  en deux parties : une partie classique  $V_{e-e}^c[\rho(\mathbf{r})]$  qui n'est autre que l'énergie de Hartree, et une autre non-classique  $V_{e-e}^{nc}[\rho(\mathbf{r})]$ , tel que :

$$V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = V_{e-e}^c[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}^{nc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + V_{e-e}^{nc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.18)$$

Les termes non-classiques ont été regroupé dans une quantité du nom d'énergie d'échange et de corrélation, noté  $E_{xc}$ . Kohn et Sham ont donc regroupé ce qui est inconnu dans un terme de petite valeur comparé aux autres termes connus. Ce terme est précisément celui que va nécessiter

des approximations. Ainsi, l'expression de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$  devient :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = T_e^{ind}[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}^c[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.19)$$

Et donc

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e^{ind}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{eff}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

L'énergie totale du système correspond à présent à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendamment des interactions  $T_e^{ind}[\rho(\mathbf{r})]$  et un potentiel effectif  $v_{eff}[\rho(\mathbf{r})]$ , tel que :

$$v_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.22)$$

Le terme du potentiel effectif  $v_{eff}$  renferme le potentiel externe  $v_{ext}$  dû aux noyaux, la contribution de l'énergie d'Hartree et un terme désignant le potentiel d'échange et de corrélation, définit par :

$$v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.23)$$

L'approche de Kohn et Sham, consistant à considérer un système fictif de  $N$  électrons sans interactions, réduit ainsi le problème à plusieurs électrons à celui de  $N$  équations mono-électroniques :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Ainsi on construit les trois équations de Kohn et Sham [41] qui sont données par les équations (2.16), (2.22) et (2.24). Elles doivent être résolus de façon auto-cohérente. En effet, on débute avec une densité électronique donnée, puis par l'équation (2.22) on détermine le potentiel effectif  $v_{eff}$ , puis par ce potentiel on résout les équations de Schrödinger mono-électronique

de l'équation (2.24) pour obtenir les fonctions d'onde  $\varphi_i$ , ces derniers permettent de remonter à la densité  $\rho(\mathbf{r})$  en utilisant l'équation (2.16). Le coût de résolution de ces équations est proportionnel à  $N^3$  tandis que celui correspondant au formalisme Hartree-Fock est exponentiel en  $N$ .

## 2.4 Approximation de la Densité Locale et du Gradient Généralisé

### 2.4.1 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La fonctionnelle d'échange et de corrélation demeure la seule quantité inconnue au sein du formalisme de Kohn et Sham, et divers fonctionnelles ont été proposés. Historiquement, c'est une fonctionnelle se basant sur l'approximation de la densité locale (LDA - Local Density Approximation) qui a été la première à être proposée [36], [40]. Dans le cadre de la LDA, les électrons du système sont considérés comme un gaz uniforme localement. Toutefois, d'autres approximations sont apparues par la suite, prenant en compte la non-localité et la non-homogénéité des électrons.

Les interactions entre les électrons se traduisent par des effets d'échange et de corrélation. Le premier effet résulte du principe de Pauli, stipulant que deux électrons de même spin ne peuvent pas être localisés au même endroit. L'effet d'échange ne dépend pas de la charge de l'électron. Le deuxième effet, celui de la corrélation, est dû à la répulsion coulombienne entre les électrons, surtout pour les électrons de cœur. L'effet de corrélation dépend de la charge des électrons mais sans dépendre du spin. En définissant une fonctionnelle d'échange et de corrélation, la DFT permet de traiter ces effets d'échange et de corrélation de façon approximative, ce qui n'est pas le cas pour la théorie de Hartree-Fock.

### 2.4.2 Notion de trous d'échange et de corrélation

L'introduction du concept de trou d'échange et de corrélation s'avère très utile afin de déterminer l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . Ce trou permet d'exclure la possibilité de trouver des électrons de même spin dans l'espace défini par l'électron et en même temps de tracer une région d'espace autour de cet électron où un autre électron de spin opposé a le plus de chance de s'y trouver [42]. Le trou d'échange et de corrélation se divise ainsi en un trou de Fermi, traduisant les effets d'échange, et un trou de Coulomb, lié aux effets de corrélation.

### 2.4.3 L'approximation de la densité locale LDA

Dans l'approximation de la densité locale LDA, le potentiel d'échange et de corrélation est considéré comme une fonctionnelle de la densité électronique. Cette densité est vue comme localement homogène. En d'autres termes, les électrons de ce système sont assimilés à un gaz homogène localement. A cet effet, l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}^{LDA}$  s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par électron  $e_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  pour un gaz homogène de densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Ici, le terme d'énergie d'échange et de corrélation par électron  $e_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  peut-être subdivisé en deux parties correspondantes à l'énergie d'échange locale et de corrélation locale, par électron, respectivement :

$$e_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = e_x[\rho(\mathbf{r})] + e_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.26)$$

Le terme  $e_x[\rho(\mathbf{r})]$  est connu, elle été formulé par Dirac en unités d'Hartree comme étant :

$$e_x[r] = -\frac{3}{4\pi r[\rho(\mathbf{r})]} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \quad (2.27)$$

Avec :  $r[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})}\right)^{1/3}$ . Ici,  $a_0$  est le rayon de Bohr.

En revanche, Le terme  $e_c[\rho(\mathbf{r})]$  est paramétré par des simulations Monte-Carlo pour des gazes d'électrons homogènes.

L'approximation LDA produit de très bons résultats pour des systèmes où la variation de la densité électronique est faible, comme pour le cas des métaux de transition et des matériaux à liaisons covalentes. Cependant, pour traiter les matériaux magnétiques, il faut tenir compte du spin. L'énergie d'échange et de corrélation dépend alors des densités de spin up  $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$  et down  $\rho^\downarrow(\mathbf{r})$  :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^N \varphi_i^{*\alpha}(\mathbf{r}) \varphi_i^\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

Ainsi, les équations de Schrödinger mono-électronique doivent être reformulées pour les deux orientations de spin :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_{eff}^\alpha(\mathbf{r}) \right) \varphi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\alpha \varphi_i^\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

Avec 
$$v_{xc}^\alpha[\rho^\alpha(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} \quad (2.30)$$

$\alpha$  étant l'index de spin. L'expression du terme d'énergie d'échange par électron devient en unité d'Hartree :

$$e_x[r] = -\frac{3}{4\pi r[\rho(\mathbf{r})]} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \left[ \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}}{2} \right] \quad (2.31)$$

Dans laquelle le terme  $\zeta = \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow}$  représente la polarisation de spin.

Concernant le terme d'énergie de corrélation par électron, il est estimé par une approche analytique a été proposé par Perdrew et Wang [43]. Le nom formel à cette fonctionnelle est (LSDA – Local Spin Density Approximation) mais l'appellation LDA est souvent utilisée pour décrire les deux types de fonctionnelle en même temps. La fonctionnelle LDA ne dépend que de la densité électronique, cependant, elle ne dépend pas des variations locales. En revanche, il existe une autre fonctionnelle qui prend en compte à la fois de la densité  $\rho(\mathbf{r})$  et de ses variations locales  $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$ . Celle-ci est connue sous le nom de l'approximation du gradient généralisé (GGA – Generalized Gradient Approximation). Plus de détails sur cette approximation est donné dans la prochaine section.

L'approximation LDA est généralement bien adaptée aux calculs de moyennes précisions et décrit de manière correcte le comportement de plusieurs solides. Cependant, elle introduit une erreur systématique qui se manifeste par une sous-estimation de l'énergie d'échange et de corrélation d'environ 10%. C'est pour cela que la LDA n'est pas adaptée à des calculs demandant une grande précision. En comparaison, L'approximation GGA améliore de manière significative la précision sur l'énergie totale ainsi que sur la différence d'énergie entre des structures différents [44]. Elle permet aussi de mieux décrire des structures où les électrons sont localisés, avec des variations de la densité électronique, comme pour les oxydes métalliques. L'approximation GGA donne aussi des volumes de structure à l'équilibre avec une très grande

précision, ainsi que de bons résultats vis-à-vis des propriétés magnétiques et des modules d'élasticité. Ceci justifie notre choix de cette approximation pour les calculs d'optimisation et de relaxation des différentes structures étudiées dans cette thèse. En revanche, L'approximation GGA présente des limitations lorsqu'il s'agit de systèmes où les électrons sont fortement localisés, tel que les électrons  $3d$  et  $4f$  dans les oxydes, les phosphates, les silicates...etc, à base de métaux de transition et/ou d'éléments terre rare. Ceci implique généralement une sous-estimation de la valeur d'énergie de gap, de moments magnétiques, de la tension à circuit ouvert pour les systèmes dont les matériaux de cathode sont à base de phosphates, de silicates, d'oxydes, ...etc. Suite à tous ces limitations au niveau des approximations LDA et GGA, d'autres approches ont vu le jour. On cite parmi ces approches : la méthode Hartree-Fock (HF) [45], et la méthode GWA basée sur les fonctions de Green [46].

#### 2.4.4 L'approximation du gradient généralisé GGA

On a vu dans la section précédente que la LDA néglige les inhomogénéités de la densité de charge réelle. Cela conduit à l'élaboration de diverses approximations à gradient généralisé (GGA) qui comprennent des corrections de gradient de densité et des dérivées spatiales plus élevées de la densité électronique, et ainsi permet de mieux décrire des systèmes où les électrons sont localisés, présentant des variations de la densité électronique, donnant de meilleurs résultats que ceux donnés par la LDA dans de nombreux cas. Il s'en suit que l'énergie d'échange et de corrélation correspondante dépend de la densité électronique pour les deux orientations de spin ainsi que leurs variations locales. Ceci est montré par l'équation suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla\rho^\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla\rho^\downarrow(\mathbf{r})|] d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

Les trois formes d'approximation GGA les plus utilisées sont ceux proposés par Becke (B88) [47], Perdew *et al.* [48], et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [49]. La version de GGA utilisée pour les calculs de premiers principes de la présente thèse est la version PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [49].

L'approximation GGA fonctionne généralement mieux que la LDA, en prédisant la longueur de liaison et l'énergie de liaison des molécules, les constantes du réseau cristallin, et ainsi de suite, en particulier dans les systèmes où la densité de charge varie rapidement. Cependant, l'approximation GGA surcorrigé parfois les résultats de la LDA dans le cas des cristaux

ioniques pour lesquels les constantes de réseau issues des calculs de la LDA correspondent bien aux données expérimentales, mais la GGA les surestime. Cependant, les deux approximations décrivent mal les matériaux où les électrons ont tendance à être localisés et fortement corrélés, tels que les oxydes de métaux de transition et les éléments et composés des terres rares. Cet inconvénient conduit à des approximations au-delà de la LDA et de la GGA.

## 2.5 Les méthodes (LDA/GGA)+U et fonctionnelles hybrides

### 2.5.1 Les méthodes (LDA/GGA)+U

Les systèmes fortement corrélés contiennent généralement des ions de métaux de transition ou de terres rares avec des couches  $d$  ou  $f$  partiellement remplies. En raison des potentiels indépendants des orbitaux dans les approximations LDA et GGA, ils ne peuvent pas décrire correctement de tels systèmes. Par exemple, L'approximation LDA donne aux oxydes de métaux de transition un caractère métallique possédant des électrons  $d$  itinérants en raison des couches  $d$  partiellement remplies. Mais en réalité, ces oxydes de métaux de transition sont des isolants de Mott et les électrons  $d$  sont bien localisés. Afin de bien décrire ces systèmes corrélés, des potentiels dépendants des orbitaux doivent être utilisés pour les électrons  $d$  et  $f$ . Il existe aujourd'hui plusieurs approches permettant d'intégrer les fortes corrélations entre les électrons  $d$  et les électrons  $f$ . Parmi ces méthodes, on peut citer la méthode de correction de l'auto-interaction (SIC – Self-Interaction correction) [50], la méthode de Hartree-Fock (HF) [45], et L'approximation GW [46]. La méthode LDA+U étant est la plus utilisée.

Dans la méthode LDA(GGA)+U, les électrons sont divisés en deux classes : les électrons délocalisés  $s$  et  $p$  qui sont bien décrits par l'approximation LDA/GGA et les électrons  $d$  ou  $f$  localisés pour lesquels un terme dépendant de l'orbite doit être utilisé pour décrire l'interaction Coulomb  $d - d$  ou  $f - f$ .

L'énergie totale dans la méthode LDA+U est donnée par l'équation [51] :

$$E^{LDA+U}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \{n^\alpha\}] = E^{LDA}[\rho^\alpha(\mathbf{r})] + E^U[\{n^\alpha\}] - E_{dc}[\{n^\alpha\}] \quad (2.33)$$

Ici,  $\{n\}$  désigne la matrice de la densité des électrons  $d$  ou  $f$  pour chaque spin avec  $\alpha$  l'index de spin. Le premier terme de l'équation (2.33) est l'énergie standard de la fonctionnelle LDA, le deuxième terme correspond à l'énergie d'interaction électron-électron de Coulomb, tandis

que le dernier terme désigne le terme de double comptage (dc – double-counting), qui élimine la contribution moyenne en énergie des électrons  $d$  ou  $f$  de l'énergie de la fonctionnelle LDA. Ce dernier terme est donné par l'équation suivante :

$$E_{dc}[\{n^\uparrow\}, \{n^\downarrow\}] = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{2}J[N^\uparrow(N^\uparrow-1) + N^\downarrow(N^\downarrow-1)] \quad (2.34)$$

Ici,  $N = \sum n_i$  constituant le nombre total des électrons  $d$  ou  $f$ ,  $N^\alpha = \text{Tr}(n_{mm'}^\alpha)$  et  $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ .  $U$  et  $J$  sont les paramètres d'écrantage de Coulomb et d'échange [52], [53]. A titre de simplification, si l'on néglige l'effet d'échange et de la non-sphéricité, l'équation (2.33) peut être réécrite de la façon suivante :

$$E^{LDA+U} = E^{LDA} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j - \frac{1}{2}UN(N-1) \quad (2.35)$$

Les énergies des orbitales  $\varepsilon_i$  sont obtenues en dérivant l'équation (2.35) par rapport aux occupations  $n_i$  :

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon^{LDA} + U \left( \frac{1}{2} - n_i \right) \quad (2.36)$$

Dans cette simple considération, les énergies orbitales du LDA sont décalées de  $-U/2$  pour les orbitales occupées ( $n_i = 1$ ) et de  $+U/2$  pour les orbitales inoccupées ( $n_i = 0$ ), ce qui donne des bandes Hubbard inférieure et supérieure séparées par  $U$ , ce qui ouvre une brèche à l'énergie de Fermi dans les oxydes de métaux de transition.

Dans l'expression de  $E^U$  on trouve le terme  $V_{ee}$  représente les interactions écrantées de Coulomb entre les électrons  $d$  ou  $f$  [51]. Les éléments de matrice de  $V_{ee}$  peuvent être exprimés en termes des harmoniques sphériques complexes et des intégrales effectives de Slater  $F_k$  tel que :

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m''') F_k \quad (2.37)$$

Où  $0 \leq k \leq 2l$  et

$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle \quad (2.38)$$

Avec  $m$  et  $l$  désignant respectivement les nombres quantiques azimutal et magnétique. Pour les électrons  $d$ , on a besoin de  $F^0, F^2$  et  $F^4$  qui peuvent être liés aux paramètres de Coulomb et de Stoner  $U$  et  $J$  respectivement, obtenus par les procédures des calculs LDA via  $U = F^0$  et  $J = (F^2 + F^4)/14$ , tandis que le rapport  $F^2/F^4$  est, avec une bonne précision, une constante  $\sim 0.625$  pour les éléments de transition  $3d$  [54]. Pour les électrons  $f$ ,  $U = F^0$  et  $J = (286F^2 + 195F^4 + 250F^6)/6435$ . On trouve pour les électrons  $4f$  des lanthanides :  $F^4/F^2 \sim 2/3, F^6/F^2 \sim 1/2$ .

Le paramètre écranté de Coulomb  $U$  peut être calculé à partir de la méthode contrainte de LDA [55], [56], de sorte que la méthode LDA+U reste une méthode de premiers-principes (exempt de tout paramètres ajustables).

Pour le terme de double comptage, il existe deux traitements différents : l'approche dite du champ moyen environnant (AMF – Around Mean Field) introduite par Czyzyk and Sawatzky en 1994 [57] et celle de la limite entièrement localisée (FLL – Fully Localized Limit) (également appelée limite atomique) introduite par Anisimov et al. en 1993 [54]. L'approche AMF est plus adaptée aux petits systèmes [57], mais aussi aux systèmes métalliques faiblement corrélés, tandis que l'approche FLL est plus adaptée aux grands systèmes et systèmes fortement corrélés [54]. L'expression des énergies de double comptage sont données par [58] :

$$E_{AMF}^{dc} = \frac{1}{2}UN^2 - \frac{U+2J}{2l+1} \frac{1}{2} \sum_{\alpha=\uparrow, \downarrow} N_{\alpha}^2 \quad (2.39)$$

$$E_{FLL}^{dc} = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{2}J \sum_{\alpha=\uparrow, \downarrow} N_{\alpha}(N_{\alpha}-1) \quad (2.40)$$

## 2.5.2 Fonctionnelles hybrides

Depuis le milieu des années 1990, les fonctionnelles les plus précises pour le traitement de l'énergie d'échange et corrélation des molécules étaient les méthodes hybrides [59] qui, par exemple, ont une précision de 2-3 kcal/mol pour l'énergie des liaisons covalentes [60]. Les fonctions hybrides constituent l'état de l'art de la chimie quantique car elles sont capables de fournir des résultats fiables dans de nombreuses circonstances à un coût qui n'est que légèrement

supérieur à celui d'un calcul utilisant l'approximation locale de la densité LDA ou l'approximation généralisée du gradient GGA. Pour les solides, les approximations LDA et GGA sont encore largement utilisées, ce qui donne des résultats satisfaisants pour la plupart des applications. Bien que les approximations LDA et GGA soient encore très efficaces pour les solides, il existe certains problèmes pour lesquels de meilleures fonctionnalités pour l'énergie d'échange et corrélation sont nécessaires. Malgré certaines mises en œuvre antérieures de la méthode HF de Hartree-Fock appliquées aux solides [45]), ce n'est que depuis environ 2000 que les calculs sur les solides avec des fonctions hybrides ont commencé à apparaître. Une des raisons est la difficulté technique d'appliquer efficacement l'échange HF aux solides. Depuis lors, certaines de ces difficultés ont été surmontées et différentes mises en œuvre de la méthode HF, appelée aussi méthode d'échange exact de Kohn-Sham, (c'est-à-dire l'expression de l'énergie HF avec un potentiel multiplicatif local), ont été publiées pour les solides. De plus en plus de calculs sur les solides sont effectués avec des fonctions hybrides [61], mais ces calculs sont toujours loin d'être appliquée de façon routinière en raison du coût de calcul élevé qui est requis lors de l'utilisation de la méthode HF.

Un des problèmes liés aux calculs LDA/GGA est le problème de l'énergie de gap; La largeur de la bande interdite des isolants/semi-conducteurs calculée à partir de ces méthodes sont systématiquement trop petites, voire absentes, par rapport aux valeurs expérimentales. Un autre problème bien connu est la mauvaise description des électrons  $d$  et  $f$  localisés et fortement corrélés dans les composés de métaux de transition et de terres rares, respectivement. L'erreur d'auto-interaction (SIE – Self Interaction Error) contenue dans la LDA et la GGA est principalement responsable de ces insuffisances. Comme les fonctionnelles hybrides contiennent une fraction de HF qui ne souffre pas de l'erreur SIE, ils améliorent considérablement, par rapport aux fonctionnelles de la LDA et de la GGA, le calcul de la largeur des bandes interdites et la description des électrons  $d$  et  $f$  localisés. Novák et al. [62] ont proposé une amélioration de la description des électrons fortement corrélés en soustrayant de l'énergie d'échange et corrélation de la fonctionnelle LDA ou GGA correspondant aux états des électrons corrélés et à ajouter l'expression HF à la place. Cette méthode, appelée "échange exact pour les électrons corrélés", a été mis en œuvre au sein de la méthode FP-LAPW+lo (plus de détails sont donnés dans la **section 2.8.2**), et elle a été appliquée avec succès à plusieurs systèmes à électrons  $3d$  et  $4f$ . Ils existent plusieurs formes de fonctionnelles hybrides, dont on cite parmi eux, la fonctionnelle hybride PBE0 [63] donnée par :

$$E_{xc}^{PBE0}[\rho] = E_{xc}^{PBE}[\rho] + \frac{1}{4}(E_x^{HF}[\psi_{sel}] - E_x^{PBE}[\rho_{sel}]) \quad (2.41)$$

Où  $\psi_{sel}$  et  $\rho_{sel}$  représentent les fonctions d'ondes et les densités électroniques correspondantes, respectivement, liées aux électrons sélectionnés (sel).

On peut voir que l'énergie d'échange et de corrélation de la GGA-PBE [49] dérive de la densité totale d'électrons, et qu'une fraction de l'échange HF remplace l'échange GGA-PBE, mais seulement pour les électrons sélectionnés.

On cite aussi la fonctionnelle hybride proposée par Becke [59] :

$$E_{xc}^{B3PW91}[\rho] = E_{xc}^{LDA}[\rho] + 0.2(E_x^{HF}[\psi_{sel}] - E_x^{LDA}[\rho_{sel}]) \\ + 0.72(E_x^{B88}[\rho] - E_x^{LDA}[\rho]) + 0.81(E_c^{PW91}[\rho] - E_c^{LDA}[\rho]) \quad (2.42)$$

Où  $E_x^{LDA} = E_x^{Dirac}$  [27],  $E_c^{LDA} = E_c^{PW92}$  est la fonctionnelle d'énergie de corrélation de Perdew et Wang [64],  $E_x^{B88}$  est la fonctionnelle d'énergie d'échange GGA proposée par Becke en 1988 [65], et  $E_c^{PW91}$  est celle de la partie corrélation GGA de la fonctionnelle de Perdew et Wang. Les paramètres dans l'équation (2.42) ont été choisis de telle sorte à reproduire les données thermochimiques expérimentales.

On cite une troisième fonctionnelle hybride proposée par Moreira et al. [66] :

$$E_{xc}^{Fock-\alpha}[\rho] = E_{xc}^{LDA}[\rho] + \alpha(E_x^{HF}[\psi_{sel}] - E_x^{LDA}[\rho_{sel}]) \quad (2.43)$$

Où  $E_c^{LDA} = E_c^{PW92}$ . Moreira et al. [66] ont utilisé  $E_c^{LDA} = E_c^{VWN}$ , ayant la même forme que l'équation (2.41) seulement, PBE est remplacée par LDA.

## 2.6 Les méthodes de calcul des paramètres effectifs de Hubbard $U_{eff}$ de façon auto-cohérente pour la méthode GGA+Usc

On avait vu que la méthode (LDA/GGA)+U consiste à traiter les électrons localisés d'un système donné par un potentiel dépendant de l'orbite avec des paramètres d'interactions de Coulomb et d'échange  $U$  et  $J$ . Ce paramètre  $U$  requis par la méthode GGA+U peut être déterminé arbitrairement, ou semi-empiriquement en ajustant  $U$  de manière à ce que les propriétés physiques calculées correspondent à ceux issues de l'expérience, telles que la largeur

de la bande interdite, les moments magnétiques, les enthalpies de formation... etc. Des travaux antérieurs ont montré que le paramètre  $U$  peut être calculé de manière contrainte auto-cohérente en utilisant une méthode de réponse linéaire [56], [67], ce qui en fait une méthode purement *ab initio*, c.à.d. sans inclusion de paramètre externe qu'il soit empirique ou bien arbitraire. Ceci fera l'objet de cette section où nous décrivons la méthode de calcul du paramètre  $U$ .

Pour éviter un double comptage dans la partie non sphérique du potentiel, on utilise  $U_{eff} = U - J$  au lieu de  $U$  [68], appelé paramètre de Hubbard effectif  $U_{eff}$ , et nous omettons les termes multipolaires proportionnels à  $J$  dans le potentiel LDA+U. Pour traiter le terme de double comptage, l'approche de la limite entièrement localisée FLL est utilisée dans les calculs de cette thèse. L'expression de  $E_{FLL}^{dc}$  est donnée par l'équation (2.40).

Les potentiels dépendant de l'orbite qui entrent dans l'équation de Kohn-Sham et qui proviennent de la correction  $E^U[\{n^\alpha\}] - E_{dc}[\{n^\alpha\}]$  apportée à l'énergie totale (équation 2.33) est alors :

$$\Delta V_{FLL}^\alpha = \frac{\partial(E^U[\{n^\alpha\}] - E_{FLL}^{dc}[\{n^\alpha\}])}{\partial n^\alpha} = (U - J) \left( \{n^\alpha\} - \frac{1}{2}I \right) \quad (2.44)$$

ce qui montre que la version FLL du potentiel orbital stabilisera une orbite plus qu'à moitié remplie et déstabilisent une orbite moins qu'à moitié remplie.

Le paramètre d'interaction de Coulomb  $U$  correspond à la différence d'énergie entre l'enlèvement d'un électron de l'état occupé au vide et celui de l'ajout d'un électron aux états inoccupés du vide, référencée à l'énergie du système non perturbé. La signification du paramètre  $U$  a été discutée par Anisimov et al. [52] qui l'a défini comme le coût en énergie de Coulomb pour avoir placé deux électrons sur le même site. Dans un atome,  $U$  correspond à  $F^0$  des intégrales de Slater non-écrantées [52].

En raison de l'écrantage, la valeur de  $U_{eff}$  dans les solides est beaucoup plus petite que  $F^0$  pour les atomes. Pour calculer  $U_{eff}$ , Anisimov et al. [52] ont construit une super-maille et ont fixé à zéro les intégrales à saut (hopping integrals) reliant l'orbite  $3d$  d'un atome à toutes les autres orbitales. Le nombre d'électrons dans cette couche  $d$  a été modifiée et  $F_{eff}^0$  a ensuite été calculé à partir de :

$$F_{eff}^0 = \epsilon_{3d\uparrow} \left( \frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) - \epsilon_{3d\uparrow} \left( \frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) - \epsilon_F \left( \frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) + \epsilon_F \left( \frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) \quad (2.45)$$

Où  $\epsilon_{3d\uparrow}$  est la valeur propre 3d de spin up, et  $\epsilon_F$  est l'énergie de Fermi.

L'un des premiers travaux à avoir calculé  $U_{eff}$  pour les métaux est celui d'Anisimov *et al.* [52]. Ils avaient étudié les cas de Fe et de Ce comme exemples de métal de transition et de métal de terre rare, respectivement. Ils ont constaté que l'écrantage local est plutôt inefficace pour Fe (~50%), mais très efficace pour Ce (~100%). Ils ont calculé une valeur de  $F_{eff}^0 = 5,6 \text{ eV}$  pour Fe et une valeur de  $F_{eff}^0 = 6,1 \text{ eV}$  pour l'élément Ce, chacun dans une super-maille de 4 atomes. Ils ont rapporté que cette dernière est en très bon accord avec l'expérience, tandis que la première est étonnamment grande. Plusieurs travaux [51], [56], [67], [69], [70] ont paru pour donner suite à cette étude, dans lesquelles le paramètre  $U_{eff}$  est calculé de manière auto-cohérente pour plusieurs métaux de transition et de métaux de terre rares. Selon les résultats de ces travaux, les valeurs calculées de  $U_{eff}$  pour les éléments correspondants donnent des résultats (densité d'états, surfaces de Fermi, énergies totales, énergie de gap, moments magnétiques, ...) en très bon accord avec les données expérimentales moyennant la méthode LSDA+U ou GGA+U en comparaison avec les méthodes LDA et GGA. Quelques valeurs de  $U_{eff}$  calculées de manière auto-cohérente sont regroupées dans le **tableau 2.1**.

Les valeurs reportées par Zhou et collaborateurs [67] ont été utilisé dans la méthode GGA+U pour l'évaluation de la tension moyenne d'intercalation du Li dans les structures respectives (par rapport au couple redox  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), et leurs résultats corroborent très bien avec l'expérience.

Cependant, à notre connaissance, le calcul du paramètre  $U_{eff}$  de manière auto-cohérente de l'élément V dans la structure monoclinique de phosphate n'a pas encore été établi. Dans la présente thèse, nous calculons pour la première fois les paramètres  $U_{eff}$  pour les ions  $\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{4+}$  de manière auto-cohérente dans les structures  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  pour  $x = 3$  et 1 respectivement, et ce, dans le cadre de la méthode de réponse linéaire, comme décrite plus haut dans le texte. En effet, En utilisant cette méthode, on est parvenu à calculer de manière auto-cohérente les paramètres  $U_{eff}$  des ions  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{III}$  et  $\text{Co}^{IV}$  dans leur structure respective de vanadium de phosphate et d'oxydes spinelles.

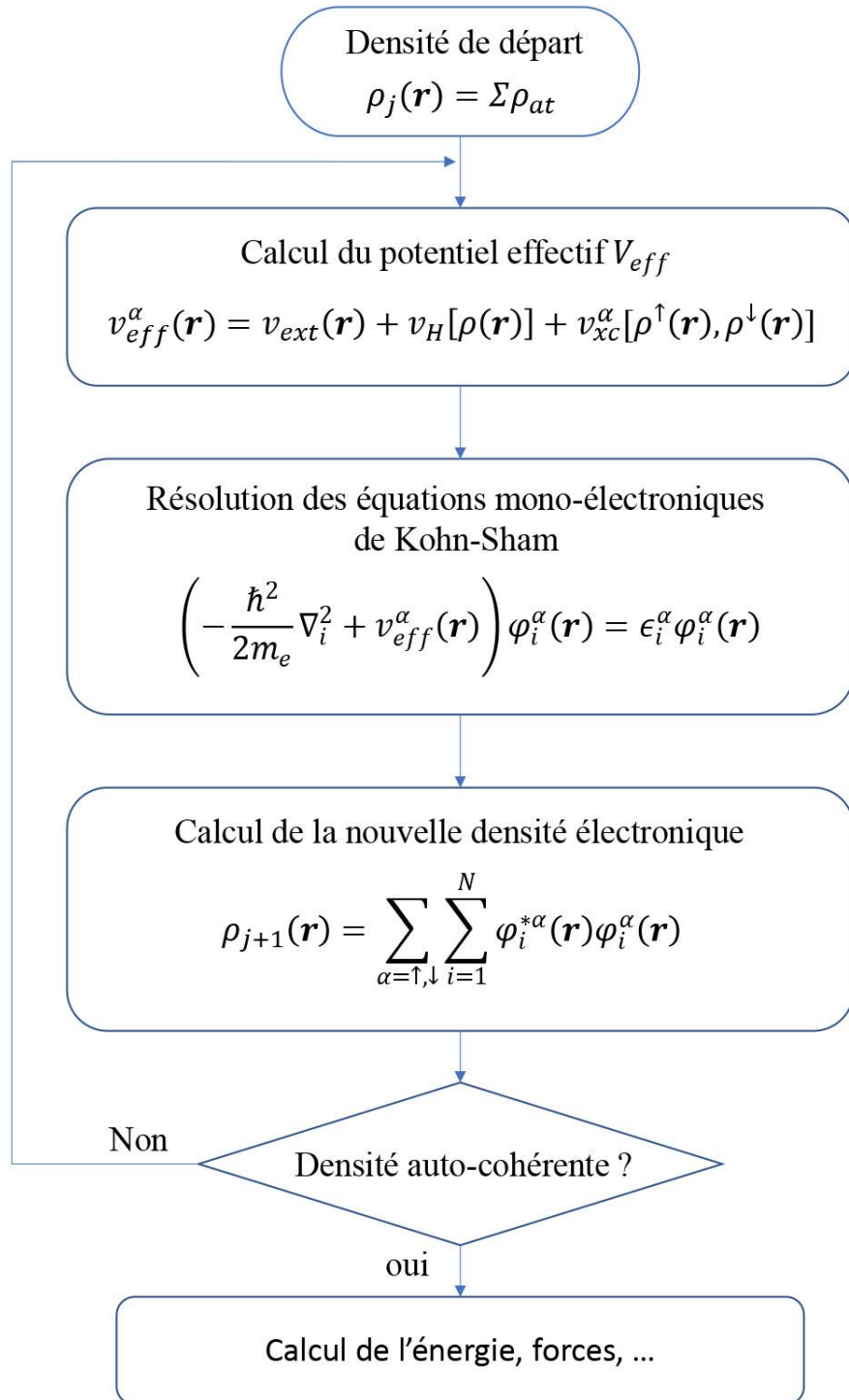
**Tableau 2.1** – Valeurs calculées du paramètre  $U_{eff}$  en eV dans la littérature.

| Structures       | Olivine | Couches lamellés | Spinelle | Oxyde | Ref.       |
|------------------|---------|------------------|----------|-------|------------|
| Mn <sup>2+</sup> | 3,92    |                  |          | 3,6   | [67], [71] |
| Mn <sup>3+</sup> | 5,9     |                  | 4,64     |       | [67]       |
| Mn <sup>4+</sup> |         |                  | 5,04     |       | [67]       |
| Fe <sup>2+</sup> | 3,71    |                  |          | 4,6   | [67], [71] |
| Fe <sup>3+</sup> | 4,9     |                  |          |       | [67]       |
| Co <sup>2+</sup> | 5,05    |                  |          | 5,0   | [67], [71] |
| Co <sup>3+</sup> | 6,34    | 4,91             | 5,62     |       | [67]       |
| Co <sup>4+</sup> |         | 5,37             | 6,17     |       | [67]       |
| Ni <sup>2+</sup> | 5,26    |                  |          | 5,1   | [67], [71] |
| Ni <sup>3+</sup> | 6,93    | 6,7              |          |       | [67]       |
| Ni <sup>4+</sup> |         | 6,04             |          |       | [67]       |

## 2.7 Résolution des équations de Kohn-Sham

On avait vu que les équations de Kohn-Sham permettent d'obtenir la densité électronique et l'énergie du système à l'état fondamental. Ces équations doivent être résolues de manière auto-cohérente car le potentiel effectif  $V_{eff}$  et la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  sont étroitement liés. Cela se fait généralement de manière numérique par le biais de multiple itérations cohérentes, comme le montre la **figure 2.1**. Le processus commence par une densité électronique initiale  $\rho_j(\mathbf{r})$ , généralement une superposition de la densité électronique atomique  $\sum \rho_{at}$ , puis le potentiel effectif  $v_{eff}^\alpha(\mathbf{r})$  est calculé et l'équation est résolue avec des valeurs propres et des fonctions d'onde mono-particulaires, une nouvelle densité électronique  $\rho_{j+1}(\mathbf{r})$  est alors calculée à partir des fonctions d'onde  $\varphi_i^\alpha(\mathbf{r})$ . Ensuite, une ou plusieurs conditions auto-cohérentes sont vérifiées. Les conditions cohérentes peuvent être sur la différence entre les valeurs de l'énergie totale ou de la densité d'électrons par rapport à ceux de l'itération précédente qui doivent être inférieure à une faible quantité déterminée par l'opérateur. Une autre condition supplémentaire peut être faite sur la force totale agissant sur les atomes qui doit elle aussi être inférieure à une petite quantité choisie. Généralement, on choisit une ou une combinaison de ces conditions individuelles. Si l'auto-constance n'est pas atteinte, la densité électronique calculée sera

mélangée avec la densité électronique des itérations précédentes pour obtenir une nouvelle densité électronique. Une nouvelle itération commencera avec la nouvelle densité électronique.



**Figure 2.1** – Schéma descriptif du cycle auto-cohérent.

Ce processus se poursuit jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte, on parle ainsi de convergence des calculs. Une fois la convergence est atteinte, plusieurs quantités peuvent être ainsi calculées à savoir l'énergie totale, les forces, les valeurs propres, la densité d'état, la structure de bande ...etc.

### 2.7.1 Application au solide cristallin

Les solides et les surfaces cristallines sont caractérisés par un nombre d'atomes pratiquement infini, et leurs positions sont liées par certaines symétries inhérentes à la structure cristalline. Le problème auquel sont confrontés la DFT et, en général, les calculs de premiers principes est de savoir comment gérer le nombre d'électrons en interaction qui se déplacent dans le champ statique créé par un certain nombre d'ions. Une solution appropriée à ce problème est très importante, car la DFT s'échelonne avec  $N^3$ , où  $N$  est le nombre d'électrons du système, et doit donc être utilisée de manière électronique pour traiter les systèmes étendus. Il y a essentiellement deux difficultés à surmonter : une fonction d'onde doit être calculée pour chaque nombre d'électrons qui s'étendra sur l'espace entier du solide et la base dans laquelle la fonction d'onde sera exprimée sera infinie.

### 2.7.2 Théorème de Bloch

La seule façon de réduire la complexité des calculs est de faire un usage approprié de la symétrie du système. Les ions d'un cristal parfait sont disposés de manière périodique et régulière (à  $T = 0$  K). Par conséquent, le potentiel externe ressenti par les électrons sera également périodique (la période étant la même que la longueur de la maille unitaire  $a$ ).

Soit  $\mathbf{R}_i$  un vecteur de translation du réseau :

$$\mathbf{R}_i = i_1 \mathbf{a} + i_2 \mathbf{b} + i_3 \mathbf{c} \quad (2.46)$$

Ceci implique que le potentiel effectif sur un électron à  $\mathbf{r}$  peut-être exprimé par :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) \quad (2.47)$$

Et de même pour la densité électronique et la fonction d'onde :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) \quad (2.48)$$

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) \quad (2.49)$$

C'est la condition nécessaire à l'utilisation du théorème de Bloch [72]. Par l'utilisation de ce théorème, il est possible d'exprimer la fonction d'onde du cristal infini en termes de fonctions d'onde sur les vecteurs spatiaux réciproques d'un réseau de Bravais. De cette façon, on peut réduire la taille du système à la maille unitaire du solide massif ou à la surface et à ses conditions limites périodiques correspondantes.

Le théorème de Bloch utilise la périodicité d'un cristal pour réduire le nombre infini de fonctions d'onde mono-électroniques ; les fonctions d'ondes à calculer sont simplement ceux correspondant au nombre d'électrons dans la maille unitaire du cristal (ou la moitié de ce nombre si l'on suppose que les orbitales électroniques sont doublement occupées, c'est-à-dire que le spin est dégénéré). Ainsi, la fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une partie périodique  $\tau_i(\mathbf{r})$  de la maille et d'une partie ondulatoire  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  (onde plane) :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \tau_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.50)$$

La partie périodique de la maille peut être exprimée en l'étendant à un ensemble de base fini approprié. Cette expansion s'effectue commodément dans l'espace réciproque.

### 2.7.3 L'espace réciproque

La périodicité d'un réseau cristallin conduit à l'existence d'un espace double qui reflète mathématiquement la symétrie de translation. Cet espace par rapport à l'espace direct pour une structure périodique est appelé espace réciproque. Ses vecteurs de base sont obtenus à partir des vecteurs de base de l'espace réel  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  via :

$$\mathbf{k}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{|\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})|} \quad (2.51)$$

Les deux autres vecteurs de base de la maille réciproque  $\mathbf{k}_2$  et  $\mathbf{k}_3$  sont obtenus par une permutation cyclique des vecteurs  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  à l'équation (2.51).

Les points du réseau réciproque sont mappés par un ensemble de vecteurs, tel que :

$$\mathbf{G}_n = n_1 \mathbf{k}_1 + n_2 \mathbf{k}_2 + n_3 \mathbf{k}_3 \quad (2.52)$$

Où  $n_1, n_2$  et  $n_3$  sont des entiers. Un vecteur  $\mathbf{G}_n$  de cette forme est un vecteur de réseau réciproque. L'espace réciproque est souvent appelé espace-k car les ondes planes caractérisées par leur vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  sont représentées par des points uniques dans l'espace réciproque.

La maille unitaire de Wigner-Seitz pour le réseau réciproque est appelée la *première zone de Brillouin* et elle contient tout ce que nous devons savoir sur les propriétés de l'espace-k d'un solide.

## 2.7.4 Optimisation géométrique de la structure

La connaissance de la structure cristalline est absolument obligatoire pour toute étude théorique d'un système et constitue la base de la modélisation *ab initio* d'un grand nombre de ses propriétés. Cependant, la complexité de cette tâche est immense et sa faisabilité a été remise en question jusqu'aux dernières décennies. En effets, au cours des dernières années, de nouveaux algorithmes de recherche structurelle ont été proposés, et grâce à l'augmentation des ressources informatiques disponibles, ont été appliqués avec succès à divers matériaux.

L'une des propriétés les plus fondamentales dans la modélisation informatique d'un composé est son énergie (libre) en fonction des degrés de liberté internes. Dans un système isolé, ces coordonnées sont les positions atomiques, tandis que dans les cristaux, les paramètres de maille contribuent également. Plusieurs propriétés physiques peuvent être dérivées à partir de la façon dont l'énergie dépend de ces degrés de liberté.

Afin d'établir une optimisation géométrique d'un système donnée, une boucle externe est ajoutée au cycle auto-cohérent décrit par la **figure 2.1**. le potentiel coulombien est construit à partir de la densité électronique. Ce potentiel est inclus dans l'hamiltonien électronique et donne accès aux valeurs et vecteurs propres, et finalement à la nouvelle densité électronique. Une fois la convergence électronique est atteinte, l'énergie totale correspondant à la densité électronique auto-cohérente est calculée. Les forces agissant sur les atomes du système sont alors déduites de la dérivée de l'énergie totale par rapport aux coordonnées atomiques, en accord avec le théorème de Hellmann-Feynman [73].

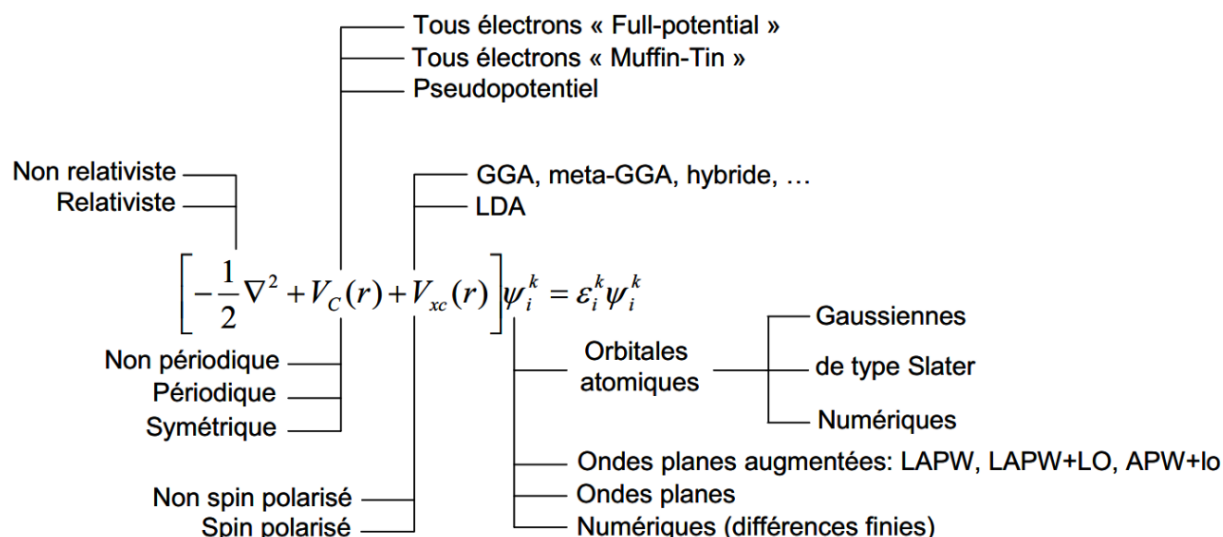
$$F_\alpha = -\frac{\partial E}{\partial R_\alpha} \quad (2.53)$$

Une nouvelle densité de charge correspondant aux nouvelles positions atomiques est calculée à partir des anciennes fonctions  $\varphi_i(\mathbf{r})$ . Le critère de convergence pour la boucle externe peut être la force sur les atomes, l'énergie totale ou les deux en même temps. L'objectif est alors de minimiser les forces sur atomes au-dessous du seuil choisi, comme critère de convergence. Dans ces conditions, nous pouvons estimer que les atomes se trouvent dans leurs positions d'équilibre. Plusieurs approches permettant d'accéder à la géométrie d'équilibre en un minimum de nombres de cycles ont été développées.

La méthode la plus simple consiste à suivre le chemin indiqué par la plus grande pente à chaque itération ionique. Cette méthode est très rapide mais pas assez précise. Des méthodes plus sophistiquées, basée sur l'utilisation de gradients plutôt que de simples dérivées, permettent d'accéder au minimum de façon plus précise. Parmi eux on cite la méthode dite de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [74]. La méthode BFGS détermine la direction de descente en préconditionnant le gradient avec des informations de courbure. Il le fait en améliorant progressivement une approximation de la matrice hessienne, obtenue uniquement à partir des évaluations du gradient (ou des évaluations approximatives du gradient) via une méthode sécante généralisée. Cette méthode est celle adoptée pour l'optimisation structurelle des différents systèmes étudiés dans les travaux de la présente thèse.

## 2.8 Méthodes, Bases de fonction d'onde et forme du potentiel

En pratique, la partie périodique  $\tau_i(\mathbf{r})$  des fonctions d'onde de l'équation (2.50) est représentée comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de base dans l'espace réciproque (une alternative consiste à utiliser une fonction de base polynomiale locale dans l'espace réel, c'est-à-dire la méthode des éléments finis [75], [76]. Le choix de la base détermine en grande partie la précision réalisable et l'efficacité du calcul. En outre, des ensembles de bases différents peuvent être plus ou moins pratiques pour calculer des propriétés données. La **figure 2.2** donne un panorama des différents traitements [77].



**Figure 2.2** – Panorama des différents traitements pour l'énergie cinétique, l'énergie potentielle et des fonctions d'onde [77].

Trois types de bases sont les plus utilisés :

- Fonctions localisées, par exemple : les gaussiennes, les orbitales atomiques, les orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital – LMTO).
- Ondes planes étendues (Plane Waves - PWs).
- Ensemble de bases mixtes composés des deux, par exemple : les ondes planes augmentées (Augmented plane waves - APW), les ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Waves - LAPW).

Dans un solide, le choix d'une base est problématique car, à proximité d'un atome, les fonctions d'ondes et le potentiel sont presque à symétries sphériques, de type atomique et varient fortement avec la distance radiale (ils sont mieux décrits avec les fonctions localisées), tandis que dans les régions interstitielles d'un solide, les fonctions d'ondes et de potentiel sont assez lisses (ils sont mieux décrits avec les PWs). Une façon de résoudre ce problème n'est pas de traiter explicitement les électrons du noyau, mais plutôt de les inclure comme gelés, ou par une description pseudo-potentielle du noyau ionique. Il existe également des méthodes élégantes permettant de projeter les états localisés et de les traiter différemment des électrons de valence, par exemple la méthode des pseudo-potentiels de type (Projector Augmented-Wave – PAW) [78]. Enfin, les ensembles de base mixtes sont également une forme particulièrement adaptée

pour décrire à la fois les aspects localisés et délocalisés de la structure électronique des solides [41], [79]. En raison des aspects décrits ci-dessus, les méthodes différentes ont leurs avantages ou leurs inconvénients lorsqu'il s'agit de calculer différentes quantités. Par exemple, les propriétés, qui reposent sur la connaissance de la densité proche du noyau (Champs hyperfins, gradients de champs électriques, etc.), nécessitent une description entièrement électronique plutôt qu'une approche pseudo-potentielle avec des fonctions d'ondes non physiques près du noyau. D'autre part, les approches par pseudo-potentiel réduisent considérablement le nombre d'électrons à traiter de manière explicite, ce qui conduit alors à des implémentations très efficaces sur le plan des calculs et relativement simples. Cependant, la construction des pseudo-potentiels pour les métaux de transition est très délicate en raison de leur nature unique [80]. Ils sont des systèmes à états  $ns$  et  $(n - 1)d$  presque dégénérés et à états semi-cœur  $p$ .

Par conséquent, la distinction entre les états de valence et les états de cœur dans les métaux de transition est très difficile. Ces problèmes peuvent être évités en recourant à une approche tout électrons, c'est-à-dire, potentiel complet (Full Potential – FP), au prix d'un coût de calcul accru. Les sections suivantes traiteront avec plus de détails les méthodes des pseudo-potentiels et ceux des ondes planes augmentées linéarisées

### 2.8.1 La méthode des pseudo-potentiels

Dans cette méthode, les fonctions d'ondes sont développées en un ensemble complet d'ondes planes  $e^{ik \cdot r}$  et le potentiel externe des noyaux est remplacé par des pseudopotentiels qui incluent les effets des électrons du noyau. Ces pseudo-potentiels doivent satisfaire certaines conditions. Les pseudo-potentiels les plus utilisés de nos jours comprennent les pseudo-potentiels de conservation des normes [81] (NCPP – Norm Conserving Pseudo-Potentials) et les pseudo-potentiels ultra-souples [82] (USPP – Ultra-Soft Pseudo-Potentials).

Les ondes planes ont joué un rôle important dans les premiers calculs des ondes planes orthogonalisées [83]–[85] et sont généralisées à la méthode moderne des ondes augmentées par projecteur [78], [86] (PAW – Projector Augmented-Wave). En raison de la simplicité des ondes planes et des pseudo-potentiels, la charge de calcul est considérablement réduite dans ces méthodes et il est donc le plus adapté aux calculs des grands systèmes. Dans cette méthode, les forces peuvent facilement être calculées et aussi développées pour des simulations de dynamique moléculaire quantique ainsi que pour la réponse à des (petites) perturbations externes. Cependant, les résultats produits par ces méthodes d'ondes planes utilisant des pseudo-

potentiels sont généralement moins précises que ceux produits à partir des méthodes tout-électron. En outre, il faut être très prudent lorsqu'on génère un pseudo-potentiel qui doit être testé pour correspondre aux résultats des méthodes tout-électron. Les codes les plus utilisés utilisant des ondes planes et des pseudo-potentiels sont (PWscf – Plane Wave self-consistent field) (maintenant connu sous le nom de Quantum ESPRESSO) [87] et VASP [88] qui utilise également la méthode PAW.

## 2.8.2 La méthode FP-LAPW

Les méthodes de cette classe peuvent être considérées comme une combinaison de la méthode des ondes planes et celle des orbitales atomiques localisées. Elle utilise le formalisme d'orbitales atomiques localisées près des noyaux et celui des ondes planes dans la région interstitielle. Les méthodes les plus largement utilisées sont l'orbitale linéaire muffin-tin à potentiel total (full potential) [89] (LMTO) implémenté dans LMTART [90] et l'onde plane d'augmentation linéaire à potentiel total (full potential) [41], [89] (LAPW) implémenté dans le code WIEN2k [91], [92].

L'application des ondes planes pour résoudre les équations de la DFT est basée sur le théorème de Bloch, c'est-à-dire que les fonctions propres de l'équation d'onde pour un potentiel périodique sont le produit d'une onde plane  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  par une fonction  $\tau_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r})$  avec la périodicité du réseau cristallin. Ainsi, la fonction d'onde électronique dans un système périodique peut être écrite selon le théorème de Bloch :

$$\varphi_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}) = \tau_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.53)$$

Ici :  $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$ , où  $\mathbf{K}_n$  sont les vecteurs de la maille réciproque, et  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde à l'intérieure de la première zone de Brillouin, et  $n$  un index de bande.  $\tau_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r})$  est une fonction périodique dans l'espace, tel que :

$$\tau_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}) = \tau_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.54)$$

Pour un vecteur de maille  $\mathbf{R}$  donné. Dans le cadre de la représentation en ondes planes, cette fonction périodique peut cependant être exprimée tel que :

$$\tau_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\omega}} \sum_n c_n e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} \quad (2.55)$$

$\omega$  étant le volume de la maille primitive. En effet, l'équation (2.55) est une expansion en série de Fourier complexe et discrète de la fonction d'onde  $\tau_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r})$ . Les coefficients sont obtenus au moyen de la transformation inverse suivante :

$$c_n = \frac{1}{\omega} \int_{\omega} \tau_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.56)$$

Dans la représentation en espace réciproque, l'énergie cinétique d'une orbite peut s'écrire simplement sous la forme [79] :

$$T_e[n] = \frac{1}{\omega} \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\mathbf{K}_n} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_n|^2 |c_{n,\mathbf{k},\mathbf{K}_n}|^2 \quad (2.57)$$

La précision d'un calcul est déterminée par le nombre d'ondes planes dans la série de l'équation (2.55). En pratique, elle est généralement contrôlée par une valeur maximale de la contribution à l'expression de l'énergie cinétique (équation 2.58), appelée énergie de coupure  $E_c^{max}$ . Seuls sont pris en compte les vecteurs  $\mathbf{G}$  qui satisfont :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{K}_n|^2 \leq E_c^{max} \quad (2.58)$$

Ainsi, la convergence est contrôlée par le paramètre de coupure de l'énergie cinétique  $E_c^{max}$ . De plus, dans l'approche LAPW [41], l'espace est divisé en sphères (appelées sphères de muffin-tin) centrées autour des sites atomiques et en une région interstitielle (**figure 2.3**). À l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont des solutions radiales localisées de l'équation de Schrödinger, tel que :

$$\phi_{\mathbf{k}_n}^{LAPW} = \sum_{lm} \left[ A_{lm}^{\mathbf{k}_n} u_l(r, E_l) + B_{lm}^{\mathbf{k}_n} \frac{\partial u_l(r, E_l)}{\partial \epsilon} \right] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.59)$$

Où  $u_l(r, E_l)$  sont des solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pris à l'énergie de linéarisation  $E_l$ . Les coefficients  $A_{lm}^{\mathbf{k}_n}$  et  $B_{lm}^{\mathbf{k}_n}$  sont des fonctions de  $\mathbf{k}_n$  déterminées de telle sorte que cette fonction de base corresponde (en valeur et en pente) à celle de la région

interstitielle ;  $u_l(r, E_l)$  et  $\frac{\partial u_l(r, E_l)}{\partial \epsilon}$  sont obtenus par intégration numérique de l'équation radiale de Schrödinger sur un maillage radial à l'intérieur de la sphère. D'autre part, des ondes planes sont utilisées dans la région interstitielle, tel que :

$$\phi_{k_n}^{LAPW} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{ik_n \cdot r} \quad (2.60)$$

En pratique, la fonction d'onde n'est étendue que jusqu'à un paramètre  $l_{max}$ .

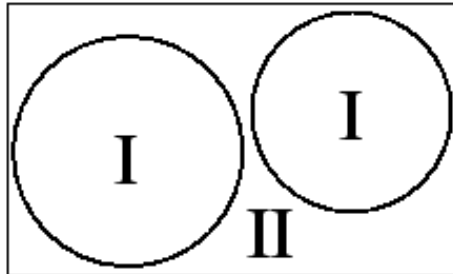
Les versions modernes de la méthode LAPW n'utilisent aucune approximation de forme pour potentiel effectif à un électron et sont donc appelées LAPW à potentiel total (FP-LAPW – Full Potential - LAPW). Dans les deux régions I et II (**figure 2.3**), le potentiel et la densité d'électrons sont représentés de manière différente. Dans ce contexte, le concept de muffin-tin est utilisé uniquement pour construire des fonctions de base de haute qualité, et non pour approximer le potentiel de Kohn-Sham ou de la densité d'électrons. La forme du potentiel s'écrit :

- À l'intérieur des sphères :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.61)$$

- Dans la région interstitielle :

$$V(\mathbf{r}) = V_K e^{iK \cdot \mathbf{r}} \quad (2.62)$$



**Figure 2.3** – Répartition de la maille unitaire en sphères atomiques (I) et en une région interstitielle (II) [93].

La représentation de la densité suit de manière analogue. Dans l'équation (2.34),  $K$  désigne les composantes de Fourier qui doivent être tronquées à une certaine valeur limite  $K_{max}$ . Les coefficients  $V_{lm}(r)$  sont les coefficients de dilatation du potentiel en termes d'harmoniques sphériques  $Y_{lm}(\hat{r})$ . L'expansion en  $l$  doit également être tronquée à  $l_{max}$ , ce qui limite le nombre de composantes non sphériques au potentiel dans les muffin-tins. Les coefficients  $V_{lm}(r)$  sont représentés numériquement sur un maillage radial. L'approche FP-LAPW évite les trois approximations de base des calculs de pseudo-potentiels, à savoir (i) le noyau congelé, (ii) la "pseudization" du potentiel ionique, et donc l'élimination des nœuds de la fonction d'onde proche du noyau, et (iii) le traitement approximatif (ou la négligence complète) de la non-linéarité de l'interaction d'échange et corrélation cœur-valence. Ainsi, les calculs FP-LAPW sont plus précis, mais l'approche est également plus impliquée et est, en termes de vitesse de calcul, clairement désavantagée par rapport aux autres méthodes.

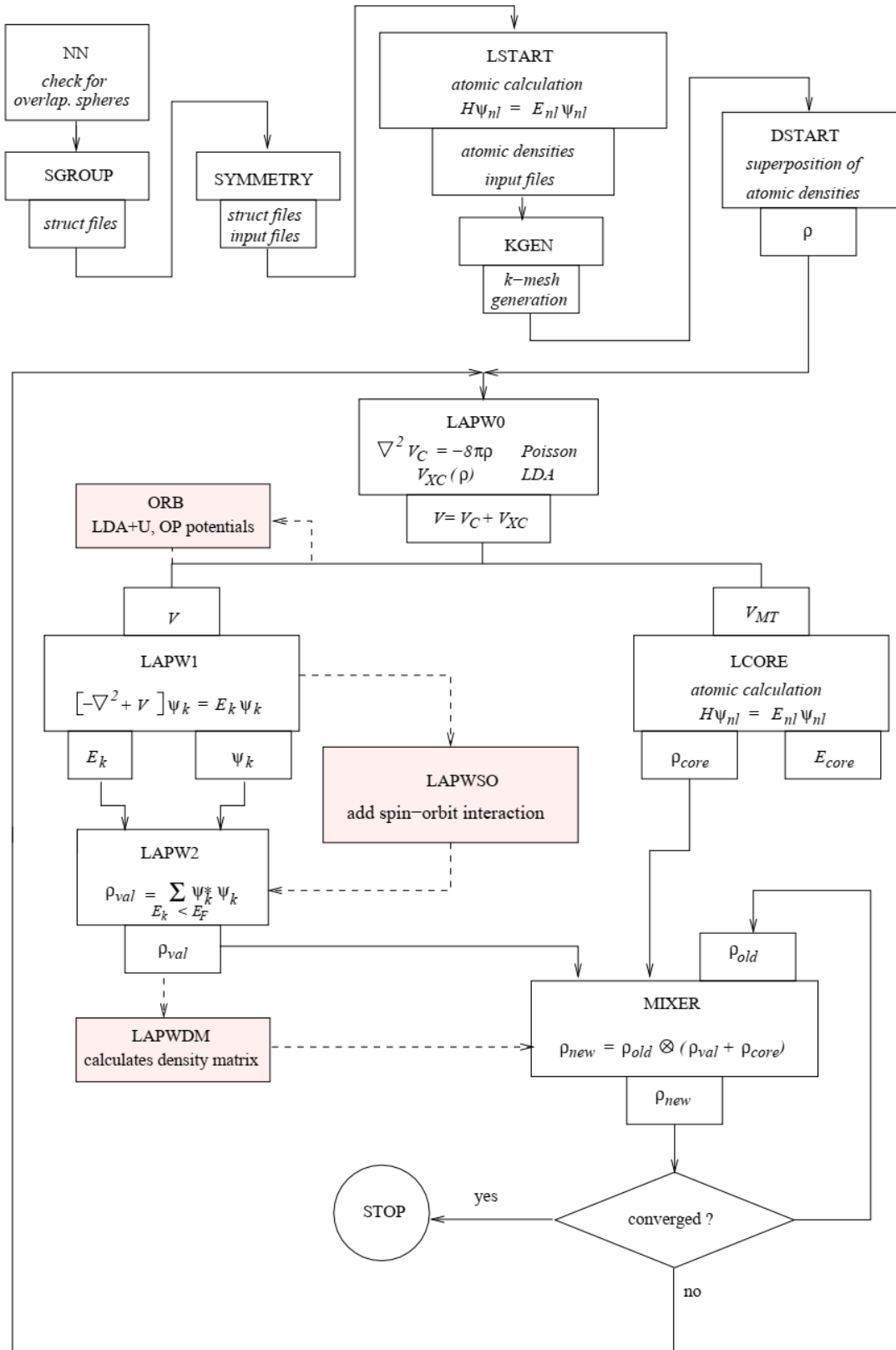
### 2.8.3 Présentation du code WIEN2k

WIEN2k est un code FP-LAPW permettant l'étude des solides cristallins. Il a été développé sur une période de plus de vingt ans. Une première version s'appelait WIEN et a été publiée par P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, dans [91]. Au cours des années suivantes, des versions UNIX du code original WIEN ont été développées, améliorées et mises à jour de manière significative. Elles ont été appelées WIEN93, WIEN95 et WIEN97. Maintenant, une nouvelle version, WIEN2k, est disponible, qui est basée sur un ensemble de bases alternatives. Cela permet une amélioration significative, notamment en termes de vitesse, d'universalité et de nouvelles fonctionnalités.

l'architecture du code ainsi que les et les programmes s'exécutant lors d'un cycle auto-cohérent sont résumés dans la **figure 2.2**. En premier lieu, une densité électronique initiale est générée en sommant les densités atomiques du système (programme *dstart*). Ceci est effectué en phase « initialisation ». A partir de cette densité, les différents potentiels vont être construits (*lapw0*), puis, les fonctions d'onde et les valeurs propres sont calculées sur la base d'ondes planes augmentées (*lapw1*). Le temps d'exécution du programme *lapw1* est en général le plus lent dans un cycle auto-cohérent. Par la suite, la densité de charge des électrons de valence et de cœur, ainsi que l'énergie du niveau de Fermi sont déterminés (*lapw2* et *lcore*). Ainsi s'achève une itération qui se termine par le programme (*mixer*) réunissant les densités électroniques de cœur

et de valence. Dans le cas d'un calcul polarisé en spin, chaque spin est traité séparément et indépendamment par les programmes *lapw1*, *lapw2* et *lcore*.

La précision du calcul va dépendre de plusieurs paramètres. On commence par la détermination de l'énergie séparant les états électroniques de cœur de ceux de valence. Une valeur recommandée pour ce paramètre est -6 Ry. Un autre paramètre, indispensable aux calculs, est  $R_{min}^{\alpha} K_{max}$  correspondant au produit du rayon le plus petit choisi des sphères et la plus grande valeur de  $\mathbf{K}$ . Les vecteurs  $\mathbf{K}$  déterminent la base d'ondes planes dans la région I. ainsi, le paramètre  $R_{min}^{\alpha} K_{max}$  (noté ultérieurement dans le texte par RKmax) détermine la taille de la base, influence directement sur le temps de calcul. Enfin, la première zone de Brillouin doit être échantillonnée par un nombre de vecteurs de Bloch assez dense, donnant lieu à un certain nombre de k-points, suivant que le système étudié est conducteur ou bien isolant. En général, les systèmes métalliques nécessitent un échantillonnage très fin, alors que les isolants n'ont besoin que de très peu de k-points. Les petites mailles unitaires nécessitent un maillage fin alors que les grandes mailles unitaires n'en auront probablement pas besoin. Ainsi, les isolants avec beaucoup d'atomes par maille (disons 40-60 atomes/maille) peuvent n'avoir besoin que d'un seul k-point. D'un autre côté, l'aluminium à face cubique centré peut nécessiter 10 000 k-points et plus pour un bon DOS.



**Figure 2.4** – Schéma structurel des différents programmes au sein du code WIEN2k [93].

# CHAPITRE 3

---

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUE, ÉLECTRONIQUE  
ET ÉLECTROCHIMIQUE D'OXIDES SPINELLES ET DE  
PHOSPHATES PAR LA MÉTHODE GGA+USC EN  
UTILISANT DES PARAMÈTRES EFFECTIFS DE HUBBARD  
 $U_{\text{eff}}$  CALCULÉS DE FAÇON AUTO-COHÉRENTE.

### 3.1 Introduction

À la fin des années 1970, une équipe de scientifiques a commencé à développer ce qui allait devenir la batterie au lithium-ion (LIB – Lithium-Ion Battery), un type de batterie rechargeable qui allait finalement alimenter différents dispositifs allant de l'électronique portable aux véhicules électriques et aux téléphones mobiles. Le prix Nobel de chimie de 2019 a été décerné à trois scientifiques, John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino, pour leurs travaux de développement de cette batterie. Selon l'organisation officielle du prix Nobel, "cette batterie légère, rechargeable et puissante est maintenant utilisée dans tout, des téléphones portables aux ordinateurs portables et aux véhicules électriques. Elle peut également stocker d'importantes quantités d'énergie provenant de l'énergie solaire et éolienne, rendant ainsi possible une société sans combustible fossile". L'histoire de la batterie Li-ion débute avec le chimiste anglais Whittingham à l'époque de la crise pétrolière des années 1970. Celui-ci travaillant à l'époque pour Exxon mobile, a commencé à explorer l'idée d'une nouvelle batterie - une batterie qui pourrait se recharger d'elle-même en peu de temps et peut un jour conduire à une énergie non-fossile. Lors de sa première tentative, il a essayé d'utiliser du disulfure de titane et du lithium métal comme électrodes, mais la combinaison a posé plusieurs problèmes, notamment de graves problèmes de sécurité. Après que les piles aient court-circuité et pris feu, Exxon a décidé d'arrêter l'expérience. Cependant, John B. Goodenough, actuellement professeur d'ingénierie à l'université du Texas à Austin, eut une autre idée. Dans les années 80, il a expérimenté l'utilisation d'oxyde de cobalt- lithium comme cathode au lieu du disulfure de titane, ce qui a porté ses fruits : la batterie a doublé son potentiel énergétique. Cinq ans plus tard, Akira Yoshino de l'université Meijo de Nagoya, au Japon, a fait un autre changement. Au lieu d'utiliser du lithium métal réactif comme anode, il a essayé d'utiliser un matériau carboné, le coke de pétrole, ce qui a conduit à une découverte révolutionnaire : non seulement la nouvelle batterie était beaucoup plus sûre sans lithium métal, mais la performance de la batterie était plus stable, produisant ainsi le premier prototype de la batterie lithium-ion.

Les batteries au lithium-ion (LIB) ont imposé leurs applications presque irremplaçables dans les appareils électriques. Les éléments chimiques impliqués dans ces LIB doivent au mieux être abondants, de faible coût, non-toxiques et de longue durée de vie cycliques.

Depuis plus de 20 ans, la plupart des travaux technologiques pour la réalisation d'électrodes positives pour des systèmes pratiques de batteries rechargeables au Li ont été consacrées aux

oxydes de métaux de transition tels que  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , ou  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ . Les deux premières classes de matériaux construits sur des empilements d'oxygène adoptent des structures cristallines bidimensionnelles et tridimensionnelles, respectivement, à partir desquelles les ions lithium peuvent être facilement intercalés ou extraits de manière réversible. Ces oxydes sont d'assez bons conducteurs ioniques et électroniques, et l'insertion/extraction du lithium se fait en opérant sur le couple redox  $\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}$ , avec un potentiel entre 4 et 5 V par rapport au couple redox  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Le  $\text{LiCoO}_2$  avait été proposé pour la première fois par le groupe de J. B. Goodenough et reste le principal matériau utilisé comme électrode positive dans les batteries Li-ion commerciales [14]. Le  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  et plus récemment le  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  [94] ont été considérés comme étant des concurrents du  $\text{LiCoO}_2$ , avec un coût plus faible, une énergie et une puissance plus élevées, en plus d'être plus sûr. Le  $\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  et le  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  en particulier ont connu un succès commercial. Des matériaux tels que le  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  (le composant " $\text{LiMO}_2$ " peut être du  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (spinel) ou plus généralement des oxydes en couches tels que le  $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$  et  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ) présentent des capacités réversibles élevées ( $>200 \text{ mAh/g}$ ) après un processus d'activation à haute tension ( $> 4,5 \text{ V}$  par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) [95].

La structure cristallographique particulière des oxydes bidimensionnels  $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) conduit à des modifications d'empilement ou à des instabilités structurelles irréversibles lorsque le nombre  $x$  de lithium extrait est élevé (fin de charge). Une migration irréversible des métaux de transition dans les couches de lithium peut se produire et entraîner une importante perte de capacité lors du cyclage. Pour cette raison, J. B. Goodenough [4] et M. M. Thackeray [5] avaient envisagé au début des années 1980 l'utilisation possible d'oxydes tridimensionnels tels que le spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Dans une telle structure spinelle, les octaèdres de  $\text{MnO}_6$  sont reliés entre eux par un partage des arêtes et définissent un réseau tridimensionnel de voies de conduction pour la diffusion du lithium. Le composé spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  présente une tension de fonctionnement de 4,1 V par rapport au couple redox  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , et son analogue à haut potentiel,  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ , présente une tension de fonctionnement d'environ 4,7 V par rapport au couple redox  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Couplé à une électrode négative à potentiel élevé comme le composé spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , ce dernier système permet de développer une nouvelle génération prometteuse de batteries de 12 V.

Outre ces oxydes "simples" (qui peuvent en fait conduire à des arrangements et des propriétés assez complexes de cations mixtes), des structures tridimensionnelles construits par des métaux

de transition et de polyanions  $(\text{XO}_4)^n$  avec ( $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{B}, \dots$ ) sont devenus au cours des 20 dernières années l'objet de recherches très intensives dans le monde entier depuis la découverte du  $\text{LiFePO}_4$  [23]. Les caractéristiques communes des structures polyanioniques peuvent être décrites comme suit [96] : 1) Des structures très robustes permettant une stabilité structurale et une sécurité lors du cyclage. 2) La tension d'un matériau donné peut être ajustée par le choix de plusieurs groupes polyanioniques (par exemple,  $\text{XO}_4$ ,  $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{B}, \text{F}$ , etc.), ainsi une tension plus élevée peut être obtenue en utilisant un élément X avec une électronégativité plus élevée, ce qui est connu sous le nom d'effet inductif [97]. 3) Les cations et les anions dans les structures polyanioniques peuvent être facilement substitués, ce qui conduit à une variété extrême d'arrangements atomiques.

Les polyanions présentent généralement une capacité et une densité énergétique relativement faibles en raison de l'existence de groupes polyanioniques encombrants. Un moyen clé d'améliorer la capacité et la densité d'énergie est de réaliser des réactions à plusieurs électrons dans les matériaux de cathode. Il est clair que les réactions multi-électrons pourraient multiplier la capacité de la batterie en fonction des électrons du métal de transition auxquels on accède. La tension pourrait également être augmentée grâce à l'activation d'un couple redox supplémentaire à haute tension. Toutefois, on s'attend à ce que ces réactions multiélectroniques s'accompagnent de changements importants dans la taille et la coordination du métal de transition, ce qui entraîne des changements drastiques dans la structure locale du matériau, en raison du changement de l'état d'oxydation du métal de transition et la (dé)insertion de plus d'ions.

Les coordinations et les états d'oxydation multiples des ions vanadium permettent aux compositions polyanioniques à base de V une diversité structurale extrême [98]. En outre, les multiples états d'oxydation du V (de +2 à +5) dans ces structures peuvent être accessibles dans une plage de tension entre 0 V et 4,8 V [99]. Cela rend les composés polyanioniques à base de V très appropriés pour la réalisation de réactions multi-électrons.

Parmi les composés polyanioniques à réactions multi-électrons, on trouve celui du phosphate de vanadium au lithium  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Celui-ci a fait l'objet d'études approfondies en raison de son application comme matériau d'anode [100] et de cathode dans les batteries rechargeables au lithium-ion, grâce à ses propriétés électrochimiques intéressantes, notamment une énergie spécifique élevée, une tension de fonctionnement élevée, une bonne stabilité cyclique et un faible coût.

Le composé  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  présente deux phases : la phase rhomboédrique avec une symétrie  $R\bar{3}$  et la phase monoclinique avec une symétrie  $P2_1/n$ . [101] Plusieurs études antérieures ont montré que la phase rhomboédrique présente deux types de comportement de (dé)insertion du Li avec un plateau de tension d'environ 3,8 V via une transition biphasée. La structure monoclinique de  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  est un sujet très intéressant en raison de sa capacité théorique élevée de  $197 \text{ mAh.g}^{-1}$ , de sa haute tension et de sa diffusion ionique rapide [102].

A cet effet, nous portons notre attention vers la structure monoclinique à température ambiante de  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , et nous étudions, en utilisant des calculs de premiers-principes, et pour différentes concentrations de Lithium ( $x = 3, 2, 1$  dans le  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ), ses propriétés structurales, électrochimiques, électroniques et magnétiques. Nous adoptons la méthode GGA+Usc, en utilisant les valeurs du paramètre  $U$  calculées dans la présente thèse de manière auto-cohérente, afin de calculer la tension moyenne d'intercalation du Lithium dans la structure. Ceci est le sujet de la **section 3.3** de ce chapitre.

Au cours de la dernière décennie, les voies de synthèse à basse température ont produit une forme de  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  présentant une symétrie cubique [103], [104]. La structure à basse température (LT – Low Temperature) de  $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  a une structure spinelle modifiée. Bien que le matériau réel soit susceptible de contenir des défauts, la structure cristalline idéale appartient au groupe spatial  $Fd\bar{3}m$  et possède un sous-réseau d'oxygène fcc avec les ions Co résidant dans les sites octaédriques 16d. Les ions Li de cette structure spinelle peuvent occuper à la fois les sites tétraédriques 8a et octaédriques 16c. Ces sites forment un réseau de tunnels à travers lesquels les ions Li peuvent diffuser rapidement. Bien qu'actuellement les propriétés de cyclage électrochimique du LT  $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ne soient pas comparables à celles à couches lamellées, cette phase est importante car les calculs de premiers principes prédisent qu'elle est thermodynamiquement plus stable que la phase à couches lamellées à une concentration intermédiaire de Li [105]. Toutefois, les nanoparticules de structure spinelle  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  donnent lieu à de bonnes performances électrochimiques, ce qui est dû à la longueur de diffusion réduite entre l'électrolyte et l'électrode pour l'insertion/extraction du  $\text{Li}^+$  [106].

En plus, il a été montré que des nanoparticules de haute pureté de structure spinelle LT  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  peuvent être synthétisées à basse température en utilisant des réactifs non-standards de pureté métallurgiques, issues de mines marocaines [107].

A cet effet, nous étudions dans la **section 3.4** de ce chapitre les propriétés structurales, électrochimiques et électroniques du composé oxyde spinelle  $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  pour différentes concentrations de Li ( $x = 0, 1, 2$ ), et ce, en utilisant des calculs de premiers-principes dans le cadre de la DFT. On utilise pour cela la méthode GGA+Usc avec des paramètre U calculés de manière auto-cohérente qui s'avère être très efficace pour la prédiction du profil électrochimique de ces systèmes et donne des résultats en cohérence avec ceux issues de l'expérience.

On passe à un autre composé qui a pu être synthétisé avec succès en utilisant des réactifs non-standards de pureté métallurgiques [108]. Ces réactifs sont des extraits miniers marocains se présentant sous la forme de sels métalliques non-stœchiométriques, à savoir le carbonate de manganèse  $\text{Mn}_{0,909}\text{CO}_3$  et le carbonate de cobalt  $\text{Co}_{0,83}\text{CO}_3$ . En utilisant la voie de synthèse sels fondus modifiée et adaptée aux présents réactifs, des nanoparticules d'oxyde spinelle  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  ont été fabriqués avec succès. Ce composé trouve son application dans les batteries Li-ion et les piles à combustible à oxyde solide (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell), comme matériau d'interconnecteur, un composant très important, qui doit avoir : une conductivité électrique élevée, une faible résistance de contact avec les électrodes, un coût raisonnable, un coefficient de dilatation thermique constant avec les autres composants.

Cependant, les études de la structure électronique du composé  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  sont très limitées dans la littérature. Pour cela, nous effectuons des calculs de premiers-principes sur la structure spinelle de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  afin d'étudier ses propriété électroniques et magnétiques, et ce, dans la **section 3.6** de ce chapitre.

## 3.2 Procédure générale des calculs de premiers-principes

### 3.2.1 Paramètres généraux

Les calculs des premiers principes ont été effectués en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k [41]. Le potentiel d'échange-corrélation a été approximé par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [49]. Un paramètre  $U_{eff}$  ( $U_{eff} = U - J$ ) a été attribué aux électrons 3d des métaux de transition pour corriger l'erreur d'auto-interaction présente dans la GGA [55]. Le paramètre  $U_{eff}$  a été calculé de façon auto-cohérente suivant une méthode de réponse linéaire [56], [67]. Cette méthode est détaillée dans la **section 2.6 du chapitre 2**.

Le degré d'oxydation du métal de transition, ainsi que la nature de la structure dans laquelle il se trouve influence de manière significative les valeurs calculées des paramètres  $U_{eff}$ . Cela a été démontré par les travaux de Zhou *et al.* [67]. A cet effet, on cite les valeurs obtenues du paramètre  $U_{eff}$  pour l'élément V résidant dans les structures de phosphates  $Li_3V_2(PO_4)_3$  et  $LiV_2(PO_4)_3$  :  $U_{eff}(V^{3+}) = 8,61$  eV et  $U_{eff}(V^{4+}) = 7,64$  eV, respectivement. Les paramètres  $U_{eff}$  pour l'élément Co résidant dans les structures des oxydes spinelles  $MnCo_2O_4$ ,  $Li_2Co_2O_4$  et  $Co_2O_4$  sont respectivement :  $U_{eff}(Co^{2+}) = 6,71$  eV,  $U_{eff}(Co^{III}) = 2,89$  eV et  $U_{eff}(Co^{IV}) = 7,33$  eV.

Les rayons Muffin Tin (MTR) sont choisis de telle sorte à assurer des sphères presque en contact et à minimiser l'espace interstitiel. La coupure de l'onde plane a été définie par le paramètre RKmax, la zone de Brillouin (BZ) a été échantillonnée sur un maillage tétraédrique et le seuil d'énergie entre le noyau et les états de valence a été fixé de telle sorte à inclure les électrons de cœurs et semi-cœur à l'intérieur des sphères LAPW. Les valeurs du paramètre RKmax, du nombre de k-points et du seuil de séparation sont données pour chaque composé dans leur sections « détails des calculs » respectifs. La relaxation des paramètres de maille et des positions atomiques des différentes structures étudiées est effectuée en utilisant la méthode MSR1a telle qu'elle est mise en œuvre dans le code WIEN2k [109] jusqu'à ce que les forces soient inférieures à 1 mRy/a.u., et ce, en employant la méthode GGA. Tous les schémas des structures étudiées de la présente thèse ont été créés à l'aide du logiciel VESTA [110]. Les densité d'état ont été tracées à l'aide du logiciel Grace [111].

### 3.2.2 Méthode de calcul de la tension d'intercalation moyenne du Li

L'évaluation quantitative des tensions de circuit ouvert (OCV) de  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  pour  $x = 3, 2, 1$  a été réalisée par des calculs de premiers-principes. Le potentiel chimique du Li  $\mu_{\text{Li}}$  dans la cathode et l'anode peut être lié à la tension d'équilibre  $V$  entre les deux électrodes, comme dans l'équation suivante :

$$V(x) = -\frac{\mu_{\text{Li}(x)}^{\text{Cathode}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{Anode}}}{z F} \quad (3.1)$$

Où  $F$  est la constante de Faraday,  $z$  est la charge transportée, dans notre cas :  $z = 1$ ,  $\mu_{\text{Li}}^{\text{Cathode}}$  et  $\mu_{\text{Li}}^{\text{Anode}}$  sont le potentiel chimique respectif du Li dans les matériaux de la cathode et de l'anode de la cellule. Le potentiel chimique du Li métallique de l'anode est constant et égal à l'énergie libre de Gibbs du Li métallique [112]. Si la totalité de la charge déplacée est due aux ions  $\text{Li}^+$ , l'énergie électrique  $E_e$  de décharge correspondant à la transition de  $\text{Li}_{x_1}\text{M}_2(\text{O}_4/(\text{PO}_4)_3)$  à  $\text{Li}_{x_2}\text{M}_2(\text{O}_4/(\text{PO}_4)_3)$  (où  $x_2 > x_1$  et  $M = \text{V}, \text{Co}$ ) est obtenue par l'intégration de la tension  $V(x)$  multiplié par la charge déplacée  $dq = e \cdot dx$  comme dans les équations :

$$E_e = -\int_{x_1}^{x_2} V(x) e dx \quad (3.2)$$

$$= -\int_{x_1}^{x_2} (\mu_{\text{Li}(x)}^{\text{Cathode}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{Anode}}) dx \quad (3.3)$$

$$= -[G(\text{Li}_{x_2}\text{M}_2(\text{O}_4/(\text{PO}_4)_3)) - G(\text{Li}_{x_1}\text{M}_2(\text{O}_4/(\text{PO}_4)_3)) - (x_2 - x_1) G(\text{Li})] \quad (3.4)$$

Où  $e$  est la charge élémentaire. La tension d'intercalation moyenne de Li (désignée désormais dans le texte par  $\langle V \rangle$ ) par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  peut alors être exprimée comme suit :

$$\langle V \rangle = -\frac{G(\text{Li}_{x_2}\text{M}_2(\text{O}_4/(\text{PO}_4)_3)) - G(\text{Li}_{x_1}\text{M}_2(\text{O}_4/(\text{PO}_4)_3)) - (x_2 - x_1) G(\text{Li})}{(x_2 - x_1) F} \quad (3.5)$$

Les énergies libres de Gibbs  $G(\text{Li}_{x_2}\text{M}_2(\text{O}_4/(\text{PO}_4)_3))$ ,  $G(\text{Li}_{x_1}\text{M}_2(\text{O}_4/(\text{PO}_4)_3))$  et  $G(\text{Li})$  dans l'équation (3.5) peuvent être exprimée en termes d'énergie libre de Helmholtz :

$$G = F + pV \quad (3.6)$$

A pression ambiante, la contribution du terme  $pV$  dans l'équation (3.6) est négligeable [113]. En outre, on sait que l'énergie libre de Helmholtz est constituée de termes d'énergie électronique

et vibratoire. Cependant, le terme vibrationnel est négligeable à température ambiante, comme le montrent les études de Reuter *et al.* [114]. Ainsi, les énergies libres de Gibbs dans l'équation (3.5) peuvent être exprimées par leurs énergies électroniques respectives  $E(Li_{x_2}M_2(O_4/(PO_4)_3)$ ,  $E(Li_{x_1}M_2(O_4/(PO_4)_3)$  et  $E(Li)$ . Par conséquent, la tension d'intercalation moyenne du Li par rapport au couple  $Li^+/Li$  peut être déterminée à partir de l'énergie totale calculée des trois structures : anode métallique Li,  $Li_{x_1}M_2(O_4/(PO_4)_3$  et  $Li_{x_2}M_2(O_4/(PO_4)_3$ , où  $x_2 > x_1$ , comme le montre l'équation suivante :

$$\langle V \rangle = - \frac{E(Li_{x_2}M_2(O_4/(PO_4)_3) - E(Li_{x_1}M_2(O_4/(PO_4)_3) - (x_2 - x_1) \times E(Li)}{(x_2 - x_1) \times F} \quad (3.7)$$

Ici,  $Li_{x_2}M_2(O_4/(PO_4)_3$ , représente de façon générale la structure dans laquelle réside les ions Li, que cela soit celle du phosphate de vanadium, soit d'oxyde spinelle, avec  $M = V, Co$ .

## 3.3 Etude des composés de phosphates de vanadium au lithium $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ pour $x = 3, 2, 1$

### 3.3.1 Introduction

Comme cela a été évoqué dans la **section 1.2** du **chapitre 1**, le phosphate de vanadium au lithium  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  est un candidat très prometteur en tant que matériau de cathode pour les LIBs, et ce, en raison de sa capacité élevée en lithium, de sa bonne mobilité ionique, de sa grande stabilité électrochimique et thermique, de sa tension de fonctionnement élevée et de son faible coût [101]. La capacité théorique de  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  est de 197 mAh/g relatif à l'extraction de trois ions lithium à différents potentiels (3-5 V) par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , ce qui donne une densité d'énergie plus élevée.  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  se trouve sous deux phases différentes : La phase rhomboédrique et la phase monoclinique, cette dernière est thermodynamiquement plus stable. En fait, la phase rhomboédrique n'est accessible que par un échange d'ions de la phase sodium correspondante [115]. En raison de leurs différences de structure, ces deux phases présentent des propriétés électrochimiques très différentes, telles que différents profils de tension en circuit ouvert. La forme monoclinique de  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, afin de mieux interpréter et comprendre les mécanismes qui sont à l'origine de ses propriétés électrochimiques. Nazar et ses collaborateurs [27] ont publié la première analyse de monocristaux et les caractéristiques électrochimiques de la forme monoclinique de  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . En effectuant des cycles dans l'intervalle de tension 3,0 V - 4,8 V, ils ont démontré qu'il s'agit d'un matériau à haute énergie avec une densité d'énergie spécifique de 2230 mWh/cm<sup>3</sup>. Dans le  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  monoclinique, les ions  $\text{Li}^+$  sont répartis sur 3 sites cristallographiques distincts qui sont entièrement occupés à température ambiante. Pour obtenir les profils de tension, Saidi et ses collaborateurs [115] ont effectué une spectroscopie électrochimique de tension sur des piles au lithium. Ils ont constaté que les deux ions  $\text{Li}^+$  sont extraits à une tension moyenne de 3,64 et 4,09 V par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , associée au couple redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ , alors que le troisième ion  $\text{Li}^+$  est extrait à 4,6 V par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  correspondant au couple redox  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ .

Patoux *et al.* [28] ont comparé les comportements électrochimiques et structuraux du  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  monoclinique avec  $M = (\text{Fe}, \text{V})$  lors de l'insertion et/ou de l'extraction du Li. Ils ont montré que la transition  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$  correspondant à l'oxydation de  $\text{V}^{3+}$  en  $\text{V}^{4+}$  était réversible avec une bonne rétention de la capacité, et que des changements structuraux

très mineurs se produisent sur une large gamme de teneur en lithium dans les deux structures  $M_2(PO_4)_3$ . Yin et ses collègues [101] ont utilisé la technique de diffraction à neutrons accompagné d'études de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)  $^7Li$  sur les différentes compositions de  $Li_xV_2(PO_4)_3$ . En corrélant les propriétés structurales de ces compositions avec la courbe de tension électrochimique - profil de composition, ils ont confirmé l'existence d'un ordre de charge dans la structure  $Li_2V_2(PO_4)_3$  et l'établissement d'un régime de solution solide à la réinsertion (de  $x = 0$  à  $x = 2$ ). Grâce à ces résultats, ils ont pu interpréter les caractéristiques complexes de ces courbes, y compris l'hystérésis observée.

Pour mieux comprendre la dynamique des ions  $Li^+$  dans le  $Li_3V_2(PO_4)_3$  monoclinique, Cahill *et al.* [116] ont déterminé l'énergie d'activation du processus de saut des ions  $Li^+$  en effectuant une spectroscopie RMN  $^7Li$  sur le matériau. Ils ont trouvé que le processus de saut des ions  $Li^+$  est très rapide à l'échelle de la microseconde. De plus, Lee et ses collègues [117] ont réalisé une étude de simulation atomique sur le matériau et ont découvert que la mobilité de l'ion  $Li$  est significative et anisotrope d'après les calculs de l'énergie de migration. Ils ont également calculé les coefficients de diffusion et les énergies d'activation du processus de diffusion de l'ion  $Li$ . D'autres études de calcul [118]–[120] ont été réalisées sur le matériau afin de mieux comprendre les performances électrochimiques de la cathode, à savoir les calculs de changement de structure et de volume, la largeur de bande interdite (énergie de gap), les énergies d'activation du  $Li$ , les tensions moyennes d'interaction du  $Li$ , etc.

Cependant, selon la littérature, l'existence d'un ordre de charge dans  $Li_2V_2(PO_4)_3$  est un sujet de débat. Bien que de nombreux travaux expérimentaux [27], [101] confirment l'existence de l'ordre de charge, qui serait très important pour le transport de charge [101], Onoda *et al.* [121] affirment que l'ordre de charge de  $V^{3+}$  et  $V^{4+}$  n'existe pas. En effet, Yin et ses collaborateurs [101] ont réalisé un affinement structural du diffractogramme issue de la Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre pour  $Li_2V_2(PO_4)_3$  qui a révélé que le meilleur accord a été obtenu dans le groupe spatial  $P2_1/n$ . Ils ont constaté que la tentative d'affinement dans un groupe spatial orthorhombique ( $Pbna$ ) a abouti à des valeurs de convergence plus élevées, même si la maille possède une symétrie proche de celle d'une maille orthorhombique. De plus, ils ont trouvé une différence significative entre les longueurs de liaisons  $V1 - O$  et  $V2 - O$  à  $x = 2$ , ils correspondent à des valences de respectivement de +4,33 et +3,1 basées sur des calculs de somme de liaison (bond sum calculations) et ont donc affirmé l'existence d'un ordre de charge. Ils ont également effectué une spectroscopie RMN  $^7Li$  sur  $Li_2V_2(PO_4)_3$  qui montrent deux

déplacements chimiques isotopiques de RMN  $^7\text{Li}$  par rapport aux deux sites Li, fournissant ainsi des preuves supplémentaires sur l'existence de l'ordre de charge  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ .

D'autre part, Onoda *et al.* [121] ont constaté que la structure est orthorhombique à  $x = 2$ . En fait, ils avancent que la transition de phase monoclinique - orthorhombique se produit lorsque  $2,5 < x < 2,7$  accompagnée de la déformation du site de Li, qui disparaît à  $x = 2$ . En raison de la symétrie orthorhombique, les sites de Vanadium V1 et V2 sont réduits en un seul site pour V, trois sites de phosphore P sont réduits en deux sites P et les sites Li sont réduits en un seul site Li, ce dernier ayant une coordination tétraédrique et une occupation égale à huit. Onoda *et al.* [121] ont attribué aux ions V une valence moyenne de +3,5, ce qui est en accord avec à leurs calculs de la valence ionique effective. Par conséquent, ils ont conclu que l'ordre de charge de  $\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{4+}$  n'existe pas pour  $x = 2$ . En raison du désaccord entre les deux résultats, plusieurs calculs dans la présente thèse sont effectués afin de confirmer l'existence ou non de l'ordre de charge à  $x = 2$ .

Alors que le profil de tension a déjà été réalisé expérimentalement [115], des tentatives de reproduction des tensions d'intercalation moyennes du Li ont été faites en utilisant des calculs de premiers-principes [119]. Ceci est très important pour prédire avec précision le potentiel redox des futurs composés de phosphate de lithium et de sodium pour la nouvelle génération des batteries Lithium et Sodium ion pour lesquelles les données expérimentales n'ont pas encore été déterminées. Pour calculer les tensions d'intercalation moyennes du Li, différentes méthodes ont été utilisées, à savoir l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et les méthodes GGA+U avec l'inclusion du paramètre  $U$  de Hubbard pour corriger l'erreur d'auto-interaction présente dans la GGA [55]. Cependant, les résultats n'étaient pas tout à fait exacts, avec des erreurs allant de 10 à 35 %. Comme cela a été traité dans le **chapitre 2**, le paramètre  $U$  requis par la méthode GGA+U peut être déterminé arbitrairement, ou semi-empiriquement en ajustant  $U$  de manière à ce que les propriétés physiques calculées correspondent à l'expérience. Des travaux antérieurs ont montré que le paramètre  $U$  peut être calculé de manière auto-consistante en utilisant une méthode de réponse linéaire [67], ce qui en fait une méthode entièrement *ab initio*. Elle a connu un grand succès en fournissant des tensions d'intercalation Li plus précises par rapport aux valeurs expérimentales. Cependant, à notre connaissance, aucune valeur de  $U$  calculée de manière auto-cohérente pour les ions vanadium dans les structures de phosphate de vanadium n'a été communiqué dans la littérature.

Dans cette partie, nous nous focalisons sur la structure monoclinique à température ambiante de  $Li_3V_2(PO_4)_3$ , et nous étudions, en utilisant des calculs de premiers principes, l'énergétique des sites de Li, les changements structuraux à différentes concentrations de lithium ( $x = 3, 2, 1$  dans le  $Li_xV_2(PO_4)_3$ ) ainsi que leurs propriétés magnétiques et électroniques. En outre, et grâce à l'analyse des propriétés calculées susmentionnées, le phénomène d'ordre de charges dans  $Li_2V_2(PO_4)_3$  est évalué. Enfin, pour calculer la tension moyenne d'intercalation du lithium, nous adoptons la méthode GGA+Usc, en utilisant les valeurs du paramètre  $U$  calculées dans la présente thèse de manière auto-cohérente pour les ions de vanadium dans leurs structures respectives.

### 3.3.2 Détails des calculs

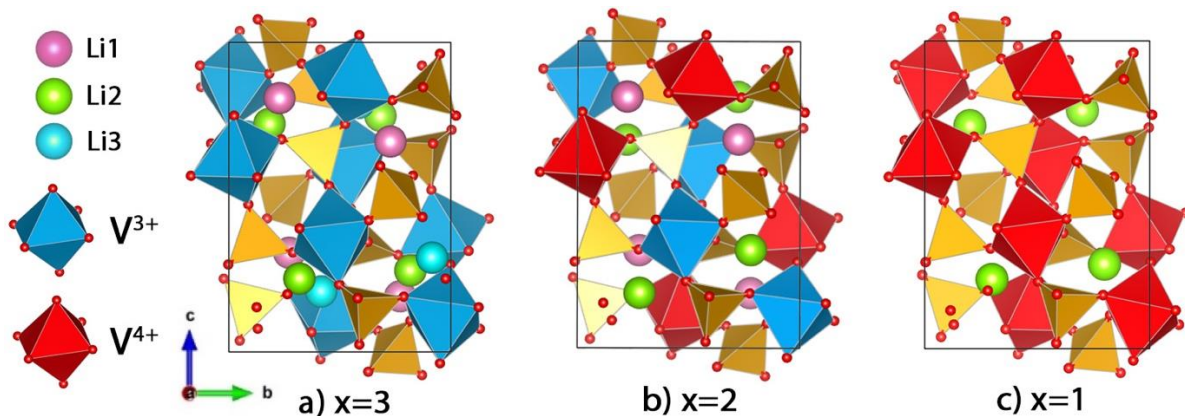
L'interaction ion-électron a été décrite à l'aide de la méthode FP-LAPW implémenté dans le code WIEN2k. Le potentiel d'échange-corrélation a été approximé par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [49]. Chaque maille unitaire des différentes compositions de  $Li_xV_2(PO_4)_3$  ( $x = 3, 2, 1$ ) contient 4 formules unités (f.u.), pour un total de 80, 76 et 72 atomes par maille unitaire pour  $x = 3$ ,  $x = 2$  et  $x = 1$  respectivement. Des paramètres  $U_{eff}$  ont été attribué au vanadium pour corriger l'erreur d'auto-interaction présente dans la GGA [55]. Pour les calculs de la structure électronique, des propriétés magnétiques et de la tension d'intercalation du Li, les valeurs de  $U_{eff}$  utilisées pour les ions  $V^{3+}$  et  $V^{4+}$  sont calculées de manière auto-cohérente dans la méthode LAPW [52], [56], [107] et sont respectivement de 8,61 eV et 7,64 eV. Les rayons Muffin-Tin ont été choisis pour assurer des sphères presque en contact et pour minimiser l'espace interstitiel. Pour les calculs d'énergie, On a pris  $RK_{max} = 6,5$ . La zone de Brillouin (BZ) a été échantillonnée sur un maillage tétraédrique avec 300 et 100 k-points pour les calculs d'énergie et de tension d'intercalation, respectivement. Le seuil d'énergie entre le noyau et les états de valence a été fixé à -9,2 eV. Les critères de convergence ont été choisis tel que  $10^{-3} e$  ( $e$  : charge électronique) pour la densité de charge et de  $10^{-6}$  Ry (Ry : Rydberg) pour l'énergie. Les positions atomiques des structures de  $Li_xV_2(PO_4)_3$  ( $x = 3, 2, 1$ ) ont été relaxées en utilisant la méthode MSR1a telle qu'elle est mise en œuvre dans le code WIEN2k jusqu'à ce que les forces soient inférieures à 1 mRy/a.u., et ce, en utilisant la méthode GGA pour  $x = 3$  et 1 et la méthode GGA+U pour  $x = 2$ . Les positions obtenues ont été utilisées pour effectuer des calculs à spin polarisé pour toutes les structures.

### 3.3.3 Energétique des sites de Li

Dans la structure monoclinique  $Li_3V_2(PO_4)_3$ , les ions Li résident dans trois sites distincts ; ils sont entièrement occupés avec une position générale de Wyckoff de 4e. Les 3 sites Li sont représentés dans les **figures 3.1** et **3.2**. Le site Li1 est un site tétraédrique et a une coordination de quatre, tandis que les deux autres sites Li2 et Li3 sont des sites bipyramidaux déformés et ont une coordination de cinq. Les valeurs de l'énergie totale  $E_{tot}$  par maille unitaire (4 formules unités) de trois structures différentes de  $LiV_2(PO_4)_3$  où Li occupe soit le site Li1, soit le site Li2, soit le site Li3 ont été calculées et sont énumérées dans le **tableau 4.1**. Nous avons également calculé les énergies relatives  $RE(k)$  de chaque site Li (où  $k = \{Li1, Li2, Li3\}$ ), correspondant à la différence entre l'énergie totale de la structure où ce site Li est occupé et l'énergie totale de la structure la plus stable (dans laquelle le site Li2 est occupé) (voir **tableau 3.1**) comme dans l'équation suivante :

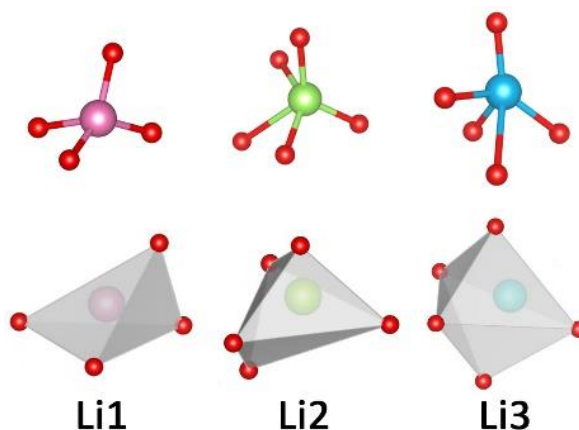
$$RE(k) = E_{tot}(k) - E_{tot}(Li2) \quad (3.8)$$

Cette méthode permet d'étudier la stabilité relative de chaque site Li et de déterminer l'ordre d'extraction du site Li le plus favorable sur le plan énergétique. Les résultats du **tableau 3.1** indiquent que le site Li2 est le site le plus énergétiquement stable, suivi du site Li1, puis du site Li3. Cela suggère que les ions Li sont plus susceptibles d'être extraits du site Li3 en premier, par des processus électrochimiques, suivis par les ions Li du site Li1 et enfin ceux du site Li2. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux [101].



**Figure 3.1** – Représentation schématique des structures cristallines de  $Li_xV_2(PO_4)_3$  pour  $x = 3, 2, 1$ , vues par rapport à l'axe  $a$ . Les octaèdres  $V^{4+} - O$  et  $V^{3+} - O$  sont représentés respectivement

en rouge et en bleu. Les tétraèdres  $\text{PO}_3$  sont représentés en jaune. Les sites Li1, Li2 et Li3 sont représentés respectivement en rose, vert et bleu.



**Figure 3.2** – Représentation schématique des polyèdres de Li1, Li2 and Li3 dans la structure  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .

**Tableau 3.1** – Énergie totale en « Ry/maille unité » et énergies relatives en « Ry/maille unité » et en « meV/f.u » de chaque site Li.

| Structure                     | Site Li | Energie totale (Ry/maille unité) | RE (Ry/maille unité) | RE (meV/f.u.) |
|-------------------------------|---------|----------------------------------|----------------------|---------------|
| $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ | Li3     | -30688,8123                      | 0,0418               | 142,1         |
|                               | Li1     | -30688,8325                      | 0,0216               | 73,5          |
|                               | Li2     | -30688,8541                      | 0                    | 0             |

### 3.3.4 Propriétés structurales et magnétiques

Les paramètres de maille expérimentaux utilisés dans les calculs pour  $x = 3, 2, 1$  sont tirés des Références [101], [121] et sont présentés dans le **tableau 3.2**. Les positions atomiques de toutes les structures sont entièrement relaxées jusqu'à ce que les forces soient inférieures à 1 mRy/a.u.

**Tableau 3.2** – Paramètres du système cristallin, du groupe d'espace et des paramètres de maille utilisés pour  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  pour  $x = 3, 2, 1$ .

| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ | $\text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ |
|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|

| $x$                   | 3                  | 2                  | 1                  |
|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Système cristallin    | monoclinique       | monoclinique       | monoclinique       |
| Groupe d'espace       | P2 <sub>1</sub> /n | P2 <sub>1</sub> /n | P2 <sub>1</sub> /n |
| $a$ (Å)               | 8,597              | 8,457              | 8,301              |
| $b$ (Å)               | 8,592              | 8,621              | 8,518              |
| $c$ (Å)               | 12,001             | 11,896             | 11,653             |
| $\beta$ (°)           | 90,57              | 90,24              | 89,6               |
| $V$ (Å <sup>3</sup> ) | 886,4              | 867,2              | 823,8              |
| Référence             | [121]              | [101]              | [101]              |

#### a. $Li_3V_2(PO_4)_3$

La forme monoclinique de  $Li_3V_2(PO_4)_3$  est iso-structurale avec  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  [28]. La forme monoclinique  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ , lorsqu'elle est chauffée, passe par deux transitions de phase. La phase à haute température  $\gamma$  ( $T = 573$  K) a une symétrie Pbcn, tandis que les phases  $\beta$  ( $T = 513$  K) et  $\alpha$  ( $T = 293$  K) sont très similaires et ont toutes deux des symétries P2<sub>1</sub>/n [122]. La phase  $\alpha$  à température ambiante de la structure monoclinique  $Li_3V_2(PO_4)_3$  a la symétrie P2<sub>1</sub>/n (groupe d'espace 14) et le système est constitué d'octaèdres de vanadium ( $VO_6$ ) et de tétraèdres de phosphore ( $PO_4$ ). Chaque tétraèdre  $PO_4$  est connecté à quatre octaèdres  $VO_6$ , tandis que chaque octaèdre  $VO_6$  est connecté à six tétraèdres  $PO_4$ , formant un réseau 3D. Ces structures cristallines sont représentées sur la **figure 4.1(a)**. Les polyèdres bleus et jaunes représentent respectivement les octaèdres  $VO_6$  et les tétraèdres  $PO_4$ . En raison de la symétrie P2<sub>1</sub>/n, il y a deux sites V distincts, qui sont V1 et V2, en plus de trois sites P, à savoir P1, P2 et P3. Le **tableau 3.3** rassemble les valeurs calculées des longueurs moyennes des liaisons Li - O par rapport aux sites Li dans  $Li_xV_2(PO_4)_3$  à  $x = 3, 2, 1$ , par rapport aux mesures expérimentales [101], [121]. On peut voir que le site Li1, ayant une coordination de quatre, a la plus petite longueur moyenne de liaison Li - O, suivi dans l'ordre par les sites Li3 et Li2, qui ont tous deux une coordination de cinq. Ces résultats sont conformes aux valeurs fournies par l'expérience [101].

Le **tableau 3.4** présente les longueurs des liaisons moyennes calculées de V - O et P - O dans  $Li_xV_2(PO_4)_3$  à différentes concentrations de Li ( $x = 3, 2, 1$ ), comparées aux données expérimentales respectives [101], [121]. Il est remarqué à partir du tableau que les longueurs de liaison V1 - O et V2 - O ont des valeurs similaires (1,9937 Å et 2,0042 Å respectivement) et

sont très proches des résultats expérimentaux [101], [121]. Sur la base des calculs « bond sum », Yin et ses collègues [101] ont avancé que V1 et V2 présentent tous deux une valence proche de +3 à  $x = 3$ .

Le **tableau 3.5** donne la constante de Curie théorique de l'ion libre  $C_{th}$  (emu.K/mol), la constante de Curie expérimentale  $C_{exp}$  (emu.K/mol) [121], [123], [124] et le moment magnétique effectif respectif  $\mu_{eff}$  ( $\mu_B/f.u.$ ) de  $Li_xV_2(PO_4)_3$  à différentes concentrations de Li ( $x = 3,2,1$ ). Le  $\mu_{eff}$  a été calculé à l'aide de la formule :  $\mu_{eff} = \sqrt{8C_{exp}}$ . Le tableau indique également le moment magnétique total calculé par *ab initio*  $M_{tot}$  ( $\mu_B/f.u.$ ), les moments magnétiques de V1 et V2 ( $M(V1)$  et  $M(V2)$ ) ( $\mu_B$ ) et le moment magnétique interstitiel ( $\mu_B/f.u.$ ) de  $Li_xV_2(PO_4)_3$  à différentes concentrations de Li ( $x = 3,2,1$ ), en utilisant la méthode GGA+U. On peut voir dans le tableau que les valeurs calculées du moment magnétique total de  $Li_xV_2(PO_4)_3$  sont très proches des données expérimentales [121], [123], [124]. En outre, les moments magnétiques calculés des ions V1 et V2 dans  $Li_3V_2(PO_4)_3$  sont similaires, avec une valeur de 1,8  $\mu_B$ , ce qui est proche de la valeur théorique de 2  $\mu_B$  attribuée à l'ion  $V^{3+}$ .

### **b. $Li_2V_2(PO_4)_3$**

La structure cristalline à  $x = 2$  est représentée dans la **Figure 3.1(b)**. L'étude préliminaire de l'énergétique des sites de Li (**section 3.3.3**) indique que le Li dans les sites Li3 sont le plus susceptible d'être extraits. Par conséquent, les sites Li1 et Li2 restent occupés à  $x = 2$ . On peut voir sur la **Figure 3.1(b)** que la structure relaxée révèle une modification structurelle majeure du site Li2. En fait, il ne s'agit plus d'un site bipyramidal déformé mais d'un site tétragonal proche de celui du site Li1 avec une position atomique légèrement différente. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [101]. Comme mentionné dans l'introduction, il existe un désaccord dans la littérature sur l'existence d'un ordre de charge dans le  $Li_2V_2(PO_4)_3$  monoclinique. Pour remédier à ce problème, ce phénomène est étudié de la manière suivante : Premièrement, des calculs d'énergie structurelle ont été effectués, et les résultats révèlent que la structure orthorhombique est plus stable que la structure monoclinique de 15,2 meV/f.u., ce qui est faible par rapport à l'énergie thermique à température ambiante. En fait, il convient de rappeler que ces calculs sont pour  $T = 0$  K. Deuxièmement, des études structurelles ainsi que des études magnétiques et électroniques ont été effectuées pour vérifier l'existence du phénomène d'ordre de charge. D'un point de vue structural, les résultats des calculs du **tableau 3.4** montrent que la longueur moyenne des liaisons V1 - O et V2 - O ont des

valeurs différentes (1,9319 Å et 2,0295 Å respectivement) et sont très proches des résultats expérimentaux de Yin *et al.* [101]. En effet, ils ont trouvé des longueurs de liaison différentes ; ils se sont basés sur des calculs de la somme des liaisons « bond sum calculations » et ont affirmé que V1 et V2 présentent des valences de +4 et +3 respectivement à  $x = 2$ . Pour identifier les valences des ions V1 et V2, nous avons calculé leurs moments magnétiques en utilisant la méthode GGA+U et les résultats sont présentés dans le **tableau 3.5**. Il ressort de ces résultats que V1 et V2 ont des moments magnétiques respectifs de 0,99  $\mu_B$  et 1,81  $\mu_B$  qui sont proches en valeur des moments magnétiques théoriques des ions libres de 1  $\mu_B$  et 2  $\mu_B$  attribués aux ions  $V^{4+}$  et  $V^{3+}$ , respectivement. Ces résultats corroborent ceux des calculs de la somme des liaisons à partir des données expérimentales de Yin *et al.* [101]. Cela confirme d'avantage l'existence du phénomène d'ordre de charge.

**Tableau 3.3** – Coordination des sites Li, longueur moyenne des liaisons Li - O des sites Li de  $Li_xV_2(PO_4)_3$  calculés à différentes concentrations de Li ( $x=3,2,1$ ) par rapport aux mesures expérimentales [101], [121].

| $x/Li_xV_2(PO_4)_3$ | Site Li | Coordination | Li - O (Å) calculé | Li - O (Å)<br>Experimental [101] | Li - O (Å)<br>Experimental [121] |
|---------------------|---------|--------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $x = 3$             | 1       | 4            | 1,9584             | 1,96(8)                          | 1,969                            |
|                     | 2       | 5            | 2,1329             | 2,17(9)                          | 2,017                            |
|                     | 3       | 5            | 2,1268             | 2,08(5)                          | 2,046                            |
| $x = 2$             | 1       | 4            | 1,9733             | 1,97(3)                          | 1,947                            |
|                     | 2       | 4            | 1,9392             | 1,97(5)                          |                                  |
| $x = 1$             | 2       | 5            | 2,086              | 2,07(6)                          | ---                              |

**Tableau 3.4** – Longueurs de liaison moyennes V - O et P - O de  $Li_xV_2(PO_4)_3$  calculées à différentes concentrations de Li ( $x=3,2,1$ ) par rapport aux données expérimentales respectives [101], [121].

|                    | $x/Li_xV_2(PO_4)_3$ | V1 - O (Å) | V2 - O (Å) | P1 - O (Å) | P2 - O (Å) | P3 - O (Å) |
|--------------------|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Calculs            |                     | 1,9937     | 2,0042     | 1,5529     | 1,5539     | 1,5510     |
| Expérimental [101] | $x = 3$             | 2,003      | 2,006      | 1,545      | 1,558      | 1,548      |
| Expérimental [121] |                     | 1,997(5)   | 2,004(3)   | 1,528(4)   | 1,529(1)   | 1,526(4)   |
| Calculs            |                     | 1,9319     | 2,0295     | 1,5484     | 1,5468     | 1,5432     |
| Expérimental [101] | $x = 2$             | 1,911      | 1,988      | 1,536      | 1,533      | 1,543      |
| Expérimental [121] |                     | 1,954(3)   |            | 1,525(1)   | 1,512(8)   | ----       |
| Calculs            | $x = 1$             | 1,8986     | 1,9264     | 1,5435     | 1,5454     | 1,5419     |

|                    |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Expérimental [101] | 1,909 | 1,905 | 1,532 | 1,533 | 1,533 |
| Expérimental [121] | ----  | ----  | ----  | ----  | ----  |

### c. $LiV_2(PO_4)_3$

La structure à  $x = 1$  adopte la structure monoclinique et le site Li2, avec une coordination de cinq, est occupé. Comme le montre le **tableau 3.3**, la longueur moyenne des liaisons Li – O est calculée et est très proche de la valeur expérimentale [101]. On peut voir dans le **tableau 3.5** que les moments magnétiques des ions V1 et V2 sont respectivement de  $0,91 \mu_B$  et  $0,93 \mu_B$ , ce qui est caractéristique des ions  $V^{4+}$ . Les longueurs moyennes des liaisons V - O pour  $x = 1$  sont plus courtes qu'en  $x = 3$  et  $x = 2$ , en effet, pendant que les ions Li sont extraits de la structure, la taille de l'octaèdre de vanadium diminue. Cela peut s'expliquer en termes d'interactions colombiennes comme suit : Le volume de la maille à  $x = 1$  est plus petit que celui de la maille à  $x = 3$  et  $x = 2$ . Cela s'explique par la diminution du rayon ionique des ions V lorsque leur état d'oxydation passe de +3 à +4. En effet, à partir du **tableau 3.4**, on peut voir que les longueurs moyennes des liaisons P - O et V - O diminuent avec la diminution de la concentration en Li, la diminution de celle de V - O étant plus perceptible. Ce résultat est attendu. En effet, en raison des interactions de Coulomb, le volume des octaèdres  $VO_6$  devient plus petit lorsque des ions Li chargés positivement sont extraits, et le rayon ionique du V diminue de 78 pm à 72 pm avec l'augmentation de son état de valence de +3 à +4 [125].

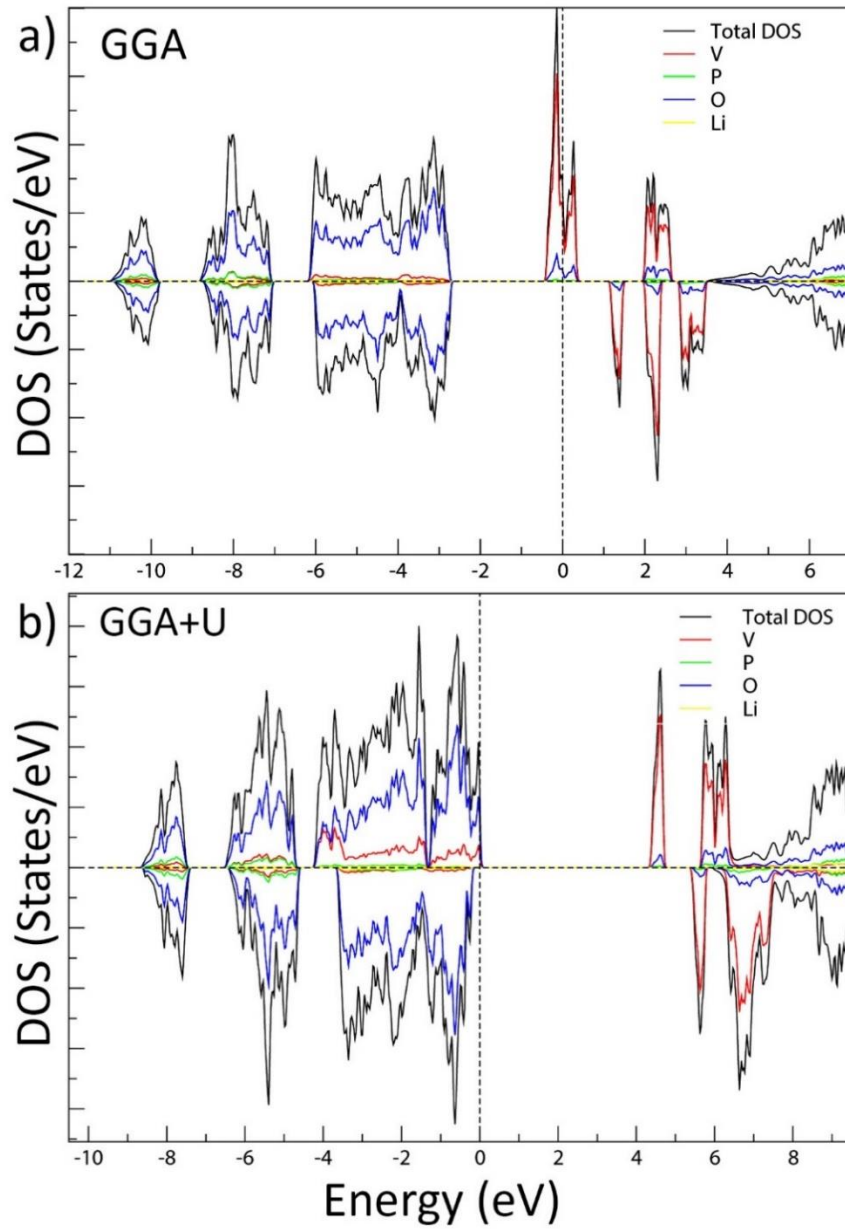
**Tableau 3.5** – Constante de Curie théorique de l'ion libre  $C_{th}$  (emu.K/mol), constante de Curie expérimentale  $C_{exp}$  (emu.K/mol) des Réf. [121], [123], [124], son moment magnétique effectif respectif  $\mu_{eff}$  ( $\mu_B/f.u.$ ); Moment magnétique total calculé  $M_{tot}$  ( $\mu_B/f.u.$ ), les moments magnétiques de V1  $M(V1)$  et V2  $M(V2)$  ( $\mu_B$ ) et le moment magnétique interstitiel  $M_{int}$  ( $\mu_B/f.u.$ ) de  $Li_xV_2(PO_4)_3$  à différentes concentrations de Li ( $x = 3,2,1$ ), en utilisant la méthode GGA+U.

| $x/Li_xV_2(PO_4)_3$ | $C_{th}$<br>(emu.K/mol) | $C_{exp}$<br>(emu.K/mol) | $\mu_{eff}$<br>( $\mu_B/f.u.$ ) | Ref.  | $M_{tot}$<br>( $\mu_B/f.u.$ ) | $M(V1)$<br>( $\mu_B$ ) | $M(V2)$<br>( $\mu_B$ ) | $M_{int}$<br>( $\mu_B/f.u.$ ) |
|---------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------|-------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| $x = 3$             | 2                       | 1,662                    | 3,65                            | [123] | 4,00                          | 1,82                   | 1,82                   | 0,35                          |
|                     |                         | 2,022                    | 4,02                            | [124] |                               |                        |                        |                               |
|                     |                         | 1,53                     | 3,5                             | [121] |                               |                        |                        |                               |
| $x = 2$             | 1,375                   | 1                        | 2,83                            | [121] | 3,00                          | 0,99                   | 1,81                   | 0,24                          |
| $x = 1$             | 0,75                    | ---                      | ---                             |       | 2,00                          | 0,91                   | 0,93                   | 0,21                          |

|            |     |      |      |       |     |     |     |     |
|------------|-----|------|------|-------|-----|-----|-----|-----|
| $x = 1,21$ | --- | 0,66 | 2,30 | [121] | --- | --- | --- | --- |
| $x = 0,92$ | --- | 0,75 | 2,45 | [121] | --- | --- | --- | --- |

### 3.3.5 Structure électronique

Dans cette section, nous examinons la structure électronique des composés  $Li_xV_2(PO_4)_3$  pour  $x = 3,2,1$  calculée par les méthodes GGA et GGA+U. L'énergie de Fermi est fixée à 0 eV dans les graphiques. Comme indiqué dans la section sur les détails du calcul, la valeur  $U_{eff}$  utilisée pour  $V^{3+}$  dans  $Li_3V_2(PO_4)_3$  est de 8,61 eV, alors que la valeur  $U_{eff}$  utilisée pour  $V^{4+}$  présente dans  $LiV_2(PO_4)_3$  est de 7,64 eV. Une valeur moyenne de 8,125 eV est utilisée pour la valeur  $U_{eff}$  des ions vanadium dans  $Li_2V_2(PO_4)_3$ , puisque  $V^{3+}$  et  $V^{4+}$  existent tous deux dans la structure.



**Figure 3.3** – Densité totale et partielle d'états (V, P, O et Li) de  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  d'après : a) les calculs GGA ; b) les calculs GGA+U.

#### a. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

La **figure 3.3** montre que la densité d'états (DOS – Density Of States) dépend fortement de la méthode utilisée. La **figure 3.3(a)** montre la densité d'états totale et partielle (PDOS – Partial Density Of States) de  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  monoclinique en utilisant la méthode GGA. On peut voir que les bandes  $t_{2g}$  de V sont divisées en deux parties de part et d'autre du niveau d'énergie de

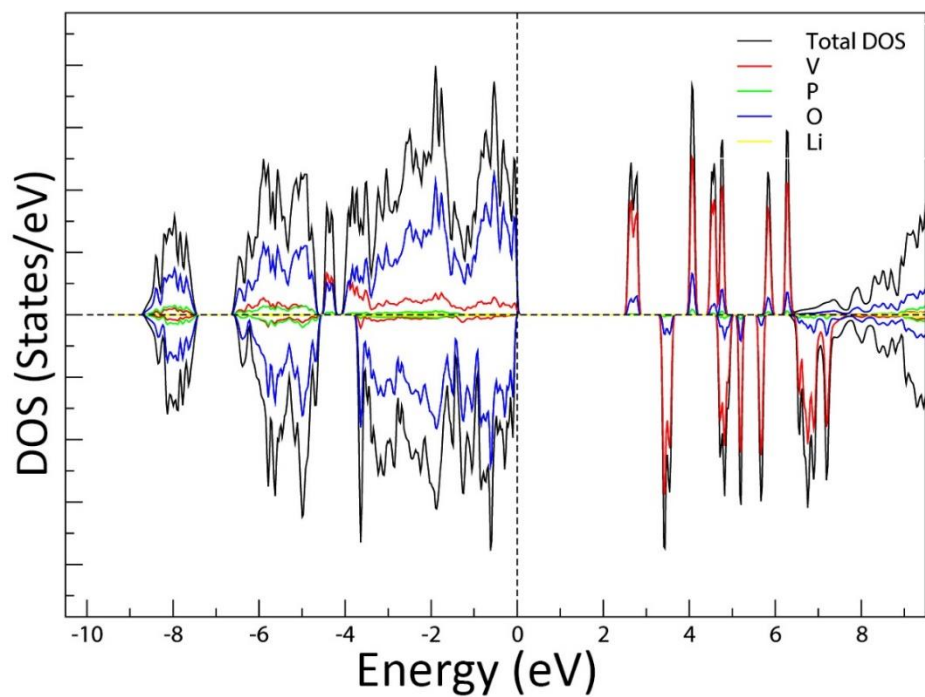
Fermi ; environ deux tiers des états  $t_{2g}$  sont pleins alors qu'un tiers est vide, ce qui est caractéristique de la configuration électronique de  $V^{3+}$  ( $t_{2g}^2, e_g^0$ ) dans un site octaédrique, les orbitales  $e_g$ , situées à des énergies plus élevées, étant vacantes. Le tracé DOS montre également une petite hybridation entre les bandes V-d et O-p. La structure électronique donnée présente un comportement semi-métallique, bien que  $Li_3V_2(PO_4)_3$  monoclinique soit considéré comme étant un isolant [101]. Cependant, la méthode GGA+U (**figure 3.3(b)**) donne un comportement semi-conducteur proche de celui d'un isolant avec une largeur de bande interdite de 4,29 eV pour les électrons de spin majoritaire (spin up) et de 5,59 eV pour les électrons de spin minoritaire (spin down). Elle présente également la même configuration électronique pour  $V^{3+}$  ( $t_{2g}^2, e_g^0$ ), en plus d'une hybridation plus forte entre les états V-d et O-p.

#### b. $Li_2V_2(PO_4)_3$

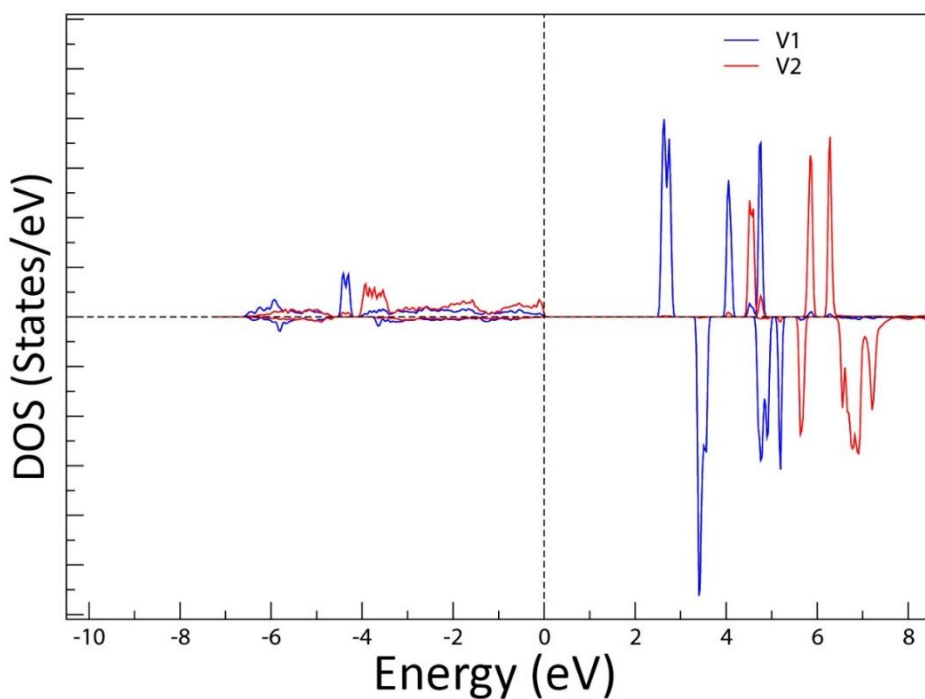
Le DOS total et partiel du composé  $Li_2V_2(PO_4)_3$  est calculé selon la méthode GGA+U et est montré sur la **figure 3.4**. La structure électronique révèle un comportement semi-conducteur avec une largeur de bande interdite de 2,57 eV pour les électrons de spin majoritaire et de 3,43 eV pour les électrons de spin minoritaire. De plus, elle montre une hybridation des bandes O-p et V-d due à l'étendue spatiale des états V-3d. La **figure 3.5** montre la densité partielle des états (PDOS) des ions V1 et V2 calculée par la méthode GGA+U pour la structure de  $Li_2V_2(PO_4)_3$ . On peut voir que les états  $t_{2g}$  des ions vanadium ont une forte hybridation avec les orbitales O-p. En outre, les bandes V1-d et V2-d se situent à des niveaux d'énergie différents, ce qui indique que leur valence, ainsi que leur environnement, est différent, ce qui a été démontré dans les propriétés structurales et magnétiques du  $Li_2V_2(PO_4)_3$  (**section 3.3.4**). Les bandes V1-d et V2-d reflètent les structures électroniques ( $t_{2g}^1, e_g^0$ ) et ( $t_{2g}^2, e_g^0$ ), qui sont caractéristiques des ions  $V^{4+}$  et  $V^{3+}$ , respectivement. Ce résultat confirme également l'existence d'un ordre de charge.

#### c. $LiV_2(PO_4)_3$

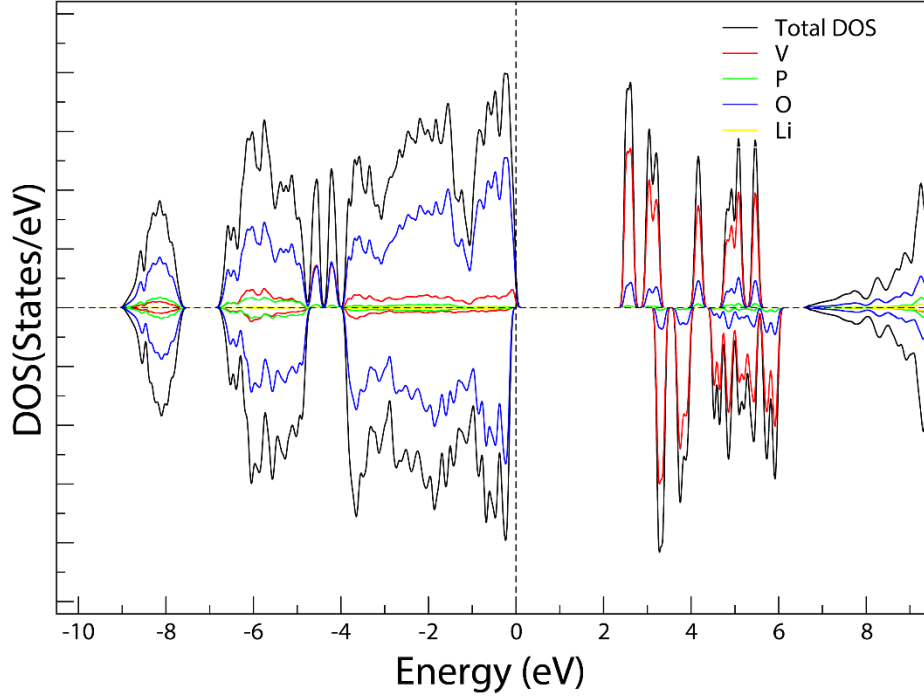
Les DOS totales et partielles sont calculés selon la méthode GGA+U pour la structure de  $LiV_2(PO_4)_3$  et sont illustrées dans la **Figure 3.6**. La structure électronique présente un comportement semi-conducteur avec une largeur de bande interdite de 2,49 eV et 3,36 eV pour les électrons de spin majoritaires et minoritaires, respectivement. Le graphique indique également la présence d'une hybridation entre les états V-d et O-p, en raison de l'étendue spatiale des états V-3d. En outre, les bandes V1-d et V2-d sont similaires et reflètent la structure électronique ( $t_{2g}^1, e_g^0$ ), qui est caractéristique de l'ion  $V^{4+}$ .



**Figure 3.4** – Densité totale et partielle d'états (V, P, O et Li) de  $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  d'après les calculs de GGA+U.



**Figure 3.5** – Densité totale et partielle d'états des sphères LAPW V1 et V2 dans  $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  d'après les calculs de GGA+U.



**Figure 3.6** – Densité totale et partielle d'états (V, P, O et Li) de  $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$  d'après les calculs de GGA+U

### 3.3.6 Tensions d'intercalation moyenne du Li

la tension d'intercalation moyenne du Li par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  peut être déterminée à partir de l'énergie totale calculée des trois structures : anode métallique Li,  $\text{Li}x_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Li}x_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , où  $x_2 > x_1$ , comme le montre l'équation suivante :

$$\langle V \rangle = - \frac{E(\text{Li}x_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3) - E(\text{Li}x_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3) - (x_2 - x_1) \times E(\text{Li})}{(x_2 - x_1) \times F} \quad (3.9)$$

Il a déjà été signalé [67] que les méthodes LDA/GGA décrivent mal les systèmes de métaux de transition avec des électrons corrélés et sous-estiment souvent les valeurs de  $\langle V \rangle$ . Cependant, ces dernières peuvent être améliorées si la méthode GGA+U est utilisée, qui consiste à introduire un potentiel dépendant de l'orbite afin de minimiser les erreurs d'auto-interaction dans la GGA [55]. Les paramètres U effectifs ( $U_{eff} = U - J$ ) pour les ions  $\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{4+}$  dans leurs structures correspondantes ( $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$  respectivement) sont calculés de manière auto-cohérente au sein de la méthode LAPW [52], [56]. Les valeurs de  $U_{eff}$  obtenues sont les suivantes :  $U_{eff}(\text{V}^{3+}) = 8,61 \text{ eV}$  et  $U_{eff}(\text{V}^{4+}) = 7,64 \text{ eV}$ . Des valeurs

moyennes de  $U_{eff}$  de 8,37 eV et 7,88 eV sont utilisées pour calculer  $\langle V \rangle$  correspondant respectivement à  $x : 3 - 2$  et  $x : 2 - 1$ . Par conséquent, après avoir calculé le paramètre  $U_{eff}$ , et du point de vue des calculs de l'énergie de l'état fondamentale, cette approche peut être considérée comme étant entièrement *ab initio* sans aucun paramètre externe. Le **tableau 3.6** montre les tensions d'intercalation du Li  $\langle V \rangle$  par rapport au couple  $Li^+/Li$  calculées en utilisant les méthodes GGA et GGA+U qui sont comparées à d'autres résultats *ab initio* et expérimentaux. On peut voir que la méthode GGA ne correspond pas bien à l'évaluation expérimentale des tensions moyennes [115], avec une erreur de près de 17%. Les résultats des calculs utilisant la méthode LDA sont également présentés [126], donnant lieu à une erreur d'environ 35 %, ce qui confirme son insuffisance. En effet, les deux méthodes LDA et GGA sont connues pour sous-estimer les potentiels d'oxydoréduction [67]. Cependant, la méthode GGA+U montre une meilleure concordance avec les données expérimentales. Le présent calcul de  $\langle V \rangle$ , effectué à l'aide de la méthode GGA+U, correspondant au couple redox  $V^{4+}/V^{3+}$  (4,11 V) présente une erreur de 7% par rapport à la valeur expérimentale de 3,84 V [115]. En outre, le présent calcul de  $\langle V \rangle$  correspondant à la transition  $x : 3 - 2$  d'une valeur de 3,7 V, est à 0,08 V près de la valeur expérimentale de 3,62 V [115]. Les résultats de GGA+U obtenus dans d'autres travaux figurent dans le **tableau 3.6** à titre de comparaison. Ong *et al.* de la MIT (Massachusetts Institute of Technology) [119] ont obtenu une valeur de tension de 3,48 V correspondant au couple redox  $V^{4+}/V^{3+}$  avec une erreur de 9,35%. En effet, Ong *et al.* ont utilisé la méthode GGA+U pour calculer le potentiel moyen correspondant à l'élimination de deux atomes de Li par formule unité. Ils ont utilisé la valeur de  $U_{eff} = 3,1$  eV déterminée selon l'approche de Wang *et al.* [127] de l'ajustement de  $U$  afin que les enthalpies de formation d'oxyde binaire calculées correspondent aux valeurs expérimentales des tableaux de Kubachewski [127]. Bien que la même méthode ait été utilisée (GGA+U), la valeur calculée de  $\langle V \rangle$  de la présente thèse est plus proche de la valeur expérimentale, par rapport à la valeur trouvée par Ong *et al.* Ceci peut être expliqué par ce qui suit :

Premièrement, bien que l'approche de Wang *et al.* améliore les bandes interdites et les moments magnétiques pour un certain nombre de structures d'oxydes de métaux de transition, la valeur  $U_{eff}$  de 3,1 eV qui corrige les énergies d'oxydation des oxydes de vanadium ne corrige pas les bandes interdites et les moments magnétiques pour la structure  $V_2O_3$  [127]. De plus, les valeurs expérimentales pour la structure VO ne sont pas citées. Une exception notable est présente pour le composé  $V_2O_5$  où les moments magnétiques sont en accord avec le résultat expérimental rapporté.

Deuxièmement, le degré d'oxydation de l'ion du métal de transition et la nature de la structure dont il occupe ont montré qu'elles influençaient de manière significative la valeur calculée de  $U_{eff}$ . En effet, Zhou et ses collaborateurs [67] ont calculé de manière auto-cohérente les valeurs  $U$  effectives pour les éléments Mn, Fe, Co et Ni ayant différents degrés d'oxydation et occupant différentes structures, à savoir des structures olivine, à couches lamellées, spinelle et monoxyde. Ils ont constaté que la valeur  $U_{eff}$  d'un élément donné change si le degré d'oxydation et/ou sa structure change. Cet effet est surtout remarqué pour les ions  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  et  $Co^{4+}$ . Cela signifie que la valeur  $U_{eff}$  des ions vanadium dans les structures d'oxyde et d'orthophosphates monocliniques ne serait pas identique. En outre, les valeurs de  $U_{eff}$  calculées de manière auto-cohérente pour les ions  $V^{3+}$  et  $V^{4+}$  sont différentes, tout en appartenant à la même structure.

**Tableau 3.6** – Tensions d'intercalation moyenne du Li par rapport au couple  $Li^+/Li$  pour  $Li_xV_2(PO_4)_3$  correspondant aux transitions  $x : 3 - 2$  et  $x : 2 - 1$ , calculées en utilisant les méthodes GGA et GGA+Usc, et comparés à d'autres valeurs *ab initio* et expérimentales

|                                       | Méthode                 | Tension $\langle V \rangle$ (V) |                       |                 | Erreur |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------|--------|
|                                       |                         | $x : 3 \rightarrow 2$           | $x : 2 \rightarrow 1$ | $V^{3+}/V^{4+}$ |        |
|                                       | GGA                     | 2,02                            | 4,33                  | 3,17            | 17,5%  |
| <i>ab initio</i><br>(présent travail) | GGA+Usc ; $U = 8,37$ eV | 3,7                             | ---                   | 4,11            | 7,06%  |
|                                       | GGA+Usc ; $U = 7,88$ eV | ---                             | 4,52                  |                 |        |
| <i>ab initio</i> [126]                | LDA                     | ---                             | ---                   | 2,5             | 34,9%  |
| <i>ab initio</i> [119]                | GGA+U ; $U = 3,1$ eV    | ---                             | ---                   | 3,48            | 9,35%  |
| Expérimental [115]                    | ---                     | 3,62                            | 4,06                  | 3,84            | ---    |

### 3.3.7 Conclusion

Des calculs de DFT ont été utilisés pour étudier les structures monocliniques de  $Li_xV_2(PO_4)_3$  pour  $x = 3, 2, 1$ . Les changements structuraux ainsi que les propriétés électroniques et magnétiques ont été étudiés à l'aide des méthodes GGA et GGA+Usc. Lors des processus électrochimiques, les différents sites Li sont affectés dans un certain ordre. En fait, celui-ci est largement influencé par les interactions Li - Li ainsi que par les interactions des ions Li avec la

structure. Les résultats obtenus à partir des calculs des énergies des sites Li montrent que l'ordre d'extraction le plus probable est : Li3 suivi par Li1 suivi par Li2, ce qui est vérifié par l'expérience. L'existence d'un ordre de charge à  $x = 2$  a été évaluée en étudiant les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de  $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Il est montré que les sites V1 et V2, en supposant une structure monoclinique, sont presque identiques, mais ont des longueurs de liaison moyennes V - O différentes, la longueur de liaison V1 - O étant plus petite que la longueur de liaison V2 - O. Leurs moments magnétiques sont différents et sont attribués au moment magnétique théorique des ions  $\text{V}^{4+}$  et  $\text{V}^{3+}$  respectivement. De plus, leurs densités d'états respectives sont différentes et ne peuvent pas être superposées. Ces résultats confirment l'existence du phénomène d'ordre de charge. La tension d'intercalation moyenne a été calculée en utilisant la méthode GGA et GGA+Usc pour le couple redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ , et il est conclu qu'à ce jour, la méthode GGA+Usc, avec les paramètres  $U_{\text{eff}}$  calculés de manière auto-cohérente, est la plus précise, fournissant des valeurs de tension d'intercalation Li proches des mesures expérimentales, en particulier pour la transition  $x : 3 - 2$ . En outre, cette nouvelle méthode ouvre la voie à des prédictions précises du potentiel redox des futurs composés de phosphate de lithium et de sodium pour la technologie des batteries de la prochaine génération.

## 3.4 Étude des effets du dopage par des cations tétravalents ( $M = \text{Sn}^{4+}$ , $\text{Zr}^{4+}$ et $\text{Ge}^{4+}$ ) sur les propriétés électrochimiques de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

### 3.4.1 Introduction

Il a été déjà établi que la structure monoclinique de  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (LVP) est un candidat très intéressant pour les batteries Li-ion, en raison de ses nombreuses caractéristiques telles que son faible coût, sa durabilité, sa grande stabilité thermique et électrochimique, son coefficient de diffusion du  $\text{Li}^+$  élevé ( $\sim 10^{-9}$  -  $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et sa capacité théorique élevée ( $197 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  à partir de 3 Li) [6].

La grande séparation entre les ions  $\text{V}^{3+}$  dans la structure des LVP due aux tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  peut être directement liée à la faible conductivité électrique de ce système ( $\sim 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [101]. Pour améliorer les performances électrochimiques globales de LVP, plusieurs approches ont été adoptées, telles que le revêtement en carbone, la réduction de la taille des particules et, le plus souvent, le dopage cationique, tels que le dopage cationique divalent ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , ...), trivalent ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , ...) et tétravalent ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , ...) [6]. Selon ces études, le dopage cationique influence la taille des particules, la conductivité électrique, la stabilité structurale et la mobilité du  $\text{Li}^+$  au sein du matériau, ce qui a un impact significatif sur ses performances électrochimiques évaluées par la capacité, la densité d'énergie et la stabilité lors du cyclage.

La substitution de V dans LVP avec les cations tétravalents  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  ou  $\text{Ge}^{4+}$  s'est révélé très favorable, de plus, plusieurs travaux [128]–[133] ont étudié l'effet de la substitution de LVP avec ces éléments sur ses performances électrochimiques. En effet, Liu *et al.* [130] ont trouvé que le LVP  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  pour  $x \leq 0.10$  présentait une capacité de décharge supérieure et une meilleure stabilité de cyclage par rapport à la structure non dopée, en plus d'une conductivité électrique supérieure. Zhang *et al.* [133] ont démontré que le  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Ge}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  avec  $x = 0.01$  est doté d'une conductivité accrue par rapport au LVP non dopées, en plus d'une excellente stabilité et capacité de débit avec une rétention de capacité de 97 %. Xu *et al.* [132] ont rapporté que la résistance au transfert de charge diminuait avec la substitution de V dans LVP par le Zr, de plus,  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  pour  $x = 0.1$  présentait la capacité la plus élevée et la meilleure performance de cycle. En utilisant des calculs de premiers principes, ils ont montré

que la substitution avec le Zr améliorerait la structure électronique en abaissant l'énergie de la bande interdite et en créant des états proches du niveau de Fermi. Les calculs de premiers principes de la DFT restent parmi les outils les plus puissants pour investiguer et étudier l'origine des performances électrochimiques des matériaux actifs dans les LIBs.

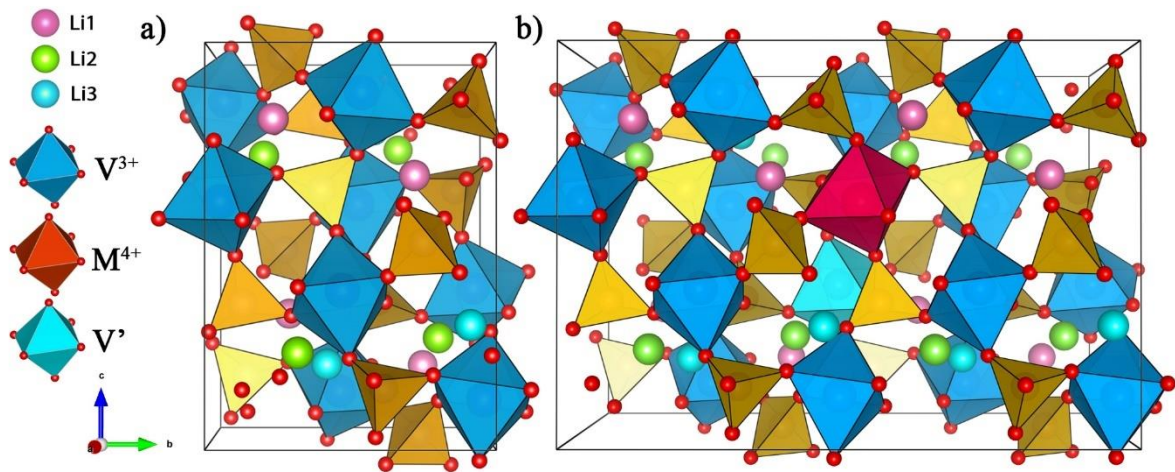
Dans cette section de ce chapitre, nous effectuons des calculs de premiers principes sur des LVP non dopés et dopés (Sn, Zr ou Ge) en utilisant les méthodes GGA et GGA+U, afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents responsables de l'amélioration des performances électrochimiques de LVP lors du dopage avec des cations tétravalents  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$ . En analysant les propriétés structurales et magnétiques des systèmes étudiés, nous tentons d'expliquer la stabilité structurale des LVP dopés observée expérimentalement, ainsi que l'augmentation de la conductivité ionique du  $\text{Li}^+$ . De plus, nous proposons un mécanisme derrière l'amélioration de la conductivité électrique des LVP dopés au (Sn, Zr ou Ge) à partir des structures électroniques calculées de ces systèmes.

### 3.4.2 Détails des calculs

La maille unitaire de la structure monoclinique de  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  est constituée de 4 formules unités, pour un total de 80 atomes par maille. Pour étudier les effets du dopage de Sn, Zr et Ge dans la structure de LVP, nous avons construit des super-mailles ( $1 \times 2 \times 1$ ) avec 160 atomes par maille, en remplaçant un atome de V par un atome de Sn, Zr ou de Ge, générant ainsi 3 systèmes avec des formules unités équivalentes  $\text{Li}_3\text{V}_{1.88}\text{M}_{0.12}(\text{PO}_4)_3$  avec ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Zr} \text{ et } \text{Ge}$ ). Les schémas de LVP non dopée et dopées sont présentés dans la **figure 3.7**.

En utilisant la DFT avec des potentiels d'ondes augmentées par un projecteur (PAW) tels qu'implémentés dans le code de DFT à ondes planes Quantum Espresso [134], nous avons effectué des calculs pour l'optimisation géométrique de tous les systèmes étudiés. Pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA) [49]. Le seuil d'énergie a été fixé à 680 eV [135]. En utilisant l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), les positions atomiques, ainsi que le volume et la forme de la maille pour les structures étudiées ont été complètement relaxés jusqu'à ce que les forces soient inférieures à 5 mRy/Bohr et que la pression soit inférieure à 0,5 kbar.

Les structures relaxées obtenues ont été utilisées pour calculer leurs énergies totales, leurs propriétés magnétiques et électroniques en utilisant le code tout-électron WIEN2k [109]. L'interaction ion-électron a été décrite par la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linear Augmented Plane Wave). Le potentiel d'échange-corrélation a été approximé par l'approximation GGA [49]. Un paramètre  $U_{\text{eff}}$  ( $U_{\text{eff}} = U - J$ ) a été attribué à V, Sn, Zr et Ge pour corriger l'erreur d'auto-interaction présente dans la GGA [55]. La valeur de  $U_{\text{eff}}$  peut être obtenue de manière auto-cohérente par une approche de réponse linéaire [67], [136] ou simplement ajustée pour reproduire des propriétés spécifiques du système, telles que la bande interdite, la tension d'intercalation du Li, ... etc. Dans le cas présent, la valeur de  $U_{\text{eff}}$  a été ajustée de manière à reproduire la valeur expérimentale de la bande interdite de 3,37 eV pour le LVP non dopé [118]. La valeur trouvée de  $U_{\text{eff}}$  est de 6 eV, ce qui a donné lieu à une énergie de bande interdite de 3,33 eV. Cette valeur de  $U_{\text{eff}}$  de V est également appliquée pour les systèmes dopés, comme cela a été souvent considérée dans de nombreux travaux. Pour Sn, Zr et Ge, nous utilisons une valeur de  $U_{\text{eff}}$  de 3 eV. Les rayons Muffin Tin (MTR) ont été choisis pour assurer des sphères presque en contact et pour minimiser l'espace interstitiel. Pour les calculs d'énergie, on a pris  $RK_{\text{max}} = 6,5$ . La zone de Brillouin a été échantillonnée sur une maille tétraédrique avec au moins 1600 k-points/(nombre d'atomes dans la maille). Le seuil d'énergie entre les états de noyau et de valence a été fixé à -9,2 eV. Les critères de convergence ont été choisis tels que  $10^{-5}$  Ry pour l'énergie et  $10^{-3}$  e pour la densité de charge. Tous les calculs étaient polarisés en spin.



**Figure 3.7** – Représentation schématique de : a)  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  non dopé ; b)  $\text{Li}_3\text{V}_{1.88}\text{M}_{0.12}(\text{PO}_4)_3$  dopé avec  $\text{M} = (\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Ge})$ . Les sphères rouges représentent les atomes de O.

### 3.4.3 Propriétés structurales et magnétiques

Les propriétés structurales calculées, y compris les paramètres de maille et le volume de la maille, pour les LVP non dopées et dopées sont rapportées dans le **tableau 3.7**. Afin d'évaluer la précision de la méthode utilisée nous rapportons dans ce tableau les valeurs calculées accompagnées des données expérimentales correspondantes issues de la littérature. Pour chaque structure dopée ( $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  avec  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Ge}$ ), nous fournissons les paramètres de maille expérimentaux correspondants de la structure non dopée et dopée provenant du même travail. Cela rend la présente étude structurale plus cohérente, puisqu'il est connu que la méthode de synthèse ainsi que la technique de mesure DRX influe sur les valeurs obtenues des paramètres de maille.

Nous montrons également dans le **tableau 3.7** les valeurs de la variation relative du volume de la maille  $\Delta V$  en fonction du dopage. On peut constater que la méthode GGA surestime les paramètres de maille pour le LVP non dopé, un résultat similaire a également été obtenu par d'autres travaux [120]. Lors du dopage avec  $\text{Sn}^{4+}$ , il est observé expérimentalement que le volume du réseau augmente [129]. Le même résultat est trouvé dans les présents calculs DFT et la variation du volume relatif  $\Delta V$  est très proche de l'expérience. Il convient de noter que les valeurs de concentration de dopage en Sn sont également très similaires.

L'augmentation du volume de maille de LVP est également observée dans le cas du dopage avec le Zr. Le même résultat est obtenu à partir des calculs, cependant, la valeur calculée de  $\Delta V$  est plus élevée par rapport à l'expérience. Ceci peut être lié au fait que dans le travail de Han *et al.* [128], ils ont rapporté qu'une quantité de  $\text{Li}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  imprégné existe dans leur échantillon préparé de  $\text{Li}_3\text{V}_{1.95}\text{Zr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . La quantité de  $\text{Li}_3\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  a été estimée à partir de l'affinement de Rietveld à environ 4,48 %. Dans les deux cas (dopage avec Sn et Zr), l'augmentation du volume de la maille peut être causée en partie par la substitution de  $\text{V}^{3+}$  (0,64 Å) par des dopants  $\text{Sn}^{4+}$  (0,69 Å) et  $\text{Zr}^{4+}$  (0,72 Å) ayant des rayons ioniques plus grands. De plus, la substitution de  $\text{V}^{3+}$  par des cations tétravalents peut entraîner une diminution du nombre d'oxydation moyen de V à moins de +3 [128] pour maintenir l'électroneutralité de la maille.

**Table 3.7** – Paramètres de maille calculés ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$  et  $V$ ) de LVP non dopé et dopé (Sn, Zr ou Ge), ainsi que la variation relative du volume de la maille  $\Delta V$  en fonction du dopage, comparés aux données expérimentales.

| Structures                                                                        | $a$ (Å) | $b$ (Å) | $c$ (Å) | $\beta$ (°) | $V$ (Å <sup>3</sup> ) | Ref.            | $\Delta V$ (%) |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|-------------|-----------------------|-----------------|----------------|
| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3^{\text{cal.}}$                              | 8,7321  | 8,6953  | 12,1865 | 90,71       | 925,23                | Présent travail | ---            |
| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3^{\text{exp.}}$                              | 8,6006  | 8,5963  | 12,0356 | 90,53       | 889,8                 | [129]           | +0,48          |
| $\text{Li}_3\text{V}_{1,9}\text{Sn}_{0,1}(\text{PO}_4)_3^{\text{exp.}}$           | 8,6138  | 8,5999  | 12,0700 | 90,55       | 894,089               | [129]           |                |
| $\text{Li}_3\text{V}_{1,88}\text{Sn}_{0,12}(\text{PO}_4)_3^{\text{cal.}}$         | 8,7487  | 8,7252  | 12,1928 | 90,57       | 930,7                 | Présent travail | +0,59          |
| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}^{\text{exp.}}$                     | 8,6117  | 8,5993  | 12,0483 | 90,56       | 892,2                 | [128]           | +0,12          |
| $\text{Li}_3\text{V}_{1,95}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}^{\text{exp.}}$ | 8,6162  | 8,6023  | 12,0517 | 90,55       | 893,3                 | [128]           |                |
| $\text{Li}_3\text{V}_{1,88}\text{Zr}_{0,12}(\text{PO}_4)_3^{\text{cal.}}$         | 8,7699  | 8,7354  | 12,2003 | 90,62       | 934,59                | Présent travail | +1,01          |
| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3^{\text{exp.}}$                              | 8,63    | 8,58    | 12,12   | ---         | 897,4                 | [133]           | -2,17          |
| $\text{Li}_3\text{V}_{1,95}\text{Ge}_{0,09}(\text{PO}_4)_3^{\text{exp.}}$         | 8,62    | 8,41    | 12,11   | ---         | 877,9                 | [133]           |                |
| $\text{Li}_3\text{V}_{1,88}\text{Ge}_{0,12}(\text{PO}_4)_3^{\text{cal.}}$         | 8,7291  | 8,6958  | 12,1734 | 90,59       | 923,9                 | Présent travail | -0,13          |

En effet, Han *et al.* ont effectué des mesures de spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy) sur  $\text{Li}_3\text{V}_{1,95}\text{Zr}_{0,1}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  et ont constaté que le rapport  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ , obtenu en déconvoluant leurs pics XPS, correspond à environ 0,1, prouvant la possibilité de l'existence de  $\text{V}^{2+}$  dans le système. Le même phénomène peut également être présent dans le cas du dopage de LVP avec  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$ . La présence de  $\text{V}^{2+}$  (0,79 Å) avec un rayon ionique encore plus grand peut expliquer d'avantage l'augmentation calculée et observée du volume de la maille, pour les deux cas de dopage avec Sn et Zr.

Pour évaluer la présence de  $\text{V}^{2+}$  dans les systèmes LVP dopés avec  $\text{M}^{4+}$  d'un point de vue structural, nous avons calculé les longueurs de liaison moyennes de  $\text{V}^{3+} - \text{O}$ ,  $\text{M}^{4+} - \text{O}$  ( $\text{M} = \text{Sn}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ge}$ ) et  $\text{V}' - \text{O}$ , ainsi que le volume de leur polyèdre respectif pour les systèmes LVP non dopés et dopés, comme indiqué dans le **tableau 3.8**. Ici,  $\text{V}'$  se réfère à l'atome V le plus proche de l'élément dopant. On peut voir que les valeurs de la longueur moyenne des liaisons de  $\text{Sn}^{4+} - \text{O}$  et  $\text{Zr}^{4+} - \text{O}$  sont plus grandes que celles de  $\text{V}^{3+} - \text{O}$ , le même résultat est déduit pour les

volumes des polyèdres. Ceci peut être lié aux plus grands rayons ioniques de Sn et Zr comme mentionné ci-dessus. En effet, la répulsion électrostatique entre le cation et les ions  $O^{2-}$  environnants contribue à l'augmentation du volume de l'octaèdre correspondant. Cependant, la substitution de  $V^{3+}$  par  $M^{4+}$ , c'est-à-dire l'augmentation de l'état d'oxydation de +3 à +4 provoque une augmentation de l'attraction électrostatique entre le cation et les ions  $O^{2-}$  qui l'entourent. Ces deux interactions entraînent une augmentation globale du volume de l'octaèdre  $MO_6$  pour  $M = Sn, Zr$ . L'augmentation du volume de la maille de LVP peut être en partie responsable de l'augmentation de la diffusivité des ions  $Li^+$  lors du dopage avec Sn et Zr [128], [129], car les canaux de diffusion du  $Li^+$  deviennent plus larges.

**Tableau 3.8** – Longueurs de liaison moyennes calculées de  $V^{3+} - O$ ,  $M^{4+} - O$  ( $M = Sn, Zr, Ge$ ) et  $V' - O$ , avec leurs volumes de polyèdres respectifs dans les structures LVP non dopé et dopés. ( $V'$  se réfère à l'atome de V le plus proche de l'élément dopant).

| Structures                      | Longueur de liaison (Å) |              |          | Volume de polyèdre (Å <sup>3</sup> ) |        |         |
|---------------------------------|-------------------------|--------------|----------|--------------------------------------|--------|---------|
|                                 | $V^{3+} - O$            | $M^{4+} - O$ | $V' - O$ | $VO_6$                               | $MO_6$ | $V'O_6$ |
| $Li_3V_2(PO_4)_3$               | 2,0228                  | ---          | ---      | 10,88                                | ---    | ---     |
| $Li_3V_{1,88}Sn_{0,12}(PO_4)_3$ | 2,0283                  | 2,0722       | 2,0446   | 10,95                                | 11,57  | 11,22   |
| $Li_3V_{1,88}Zr_{0,12}(PO_4)_3$ | 2,0296                  | 2,0867       | 2,047    | 10,97                                | 11,88  | 11,26   |
| $Li_3V_{1,88}Ge_{0,12}(PO_4)_3$ | 2,0301                  | 1,9284       | 2,0326   | 10,97                                | 9,39   | 11,00   |

Dans le cas du dopage au Ge, on observe expérimentalement que le volume de la maille diminue avec le dopage [133]. Un résultat proche est obtenu par calcul, mais la variation relative de volume  $\Delta V$  est sous-estimée par la méthode utilisée. La diminution du volume de la maille de LVP lors du dopage avec le  $Ge^{4+}$  peut également être expliquée en termes de rayons ioniques et d'interactions électrostatiques. En effet, le volume de l'octaèdre  $GeO_6$  s'avère être plus petit que celui du  $VO_6$  (voir **tableau 3.8**). En effet, la substitution de  $V^{3+}$  (0,64 Å) par un ion de rayon ionique plus petit  $Ge^{4+}$  (0,53 Å) entraîne la diminution globale du volume de la maille, malgré l'augmentation de l'attraction électrostatique due à l'augmentation de l'état d'oxydation.

Le **tableau 3.9** comprend le volume de la maille calculé  $V$  des structures  $Li_xV_2(PO_4)_3$  non dopé et dopés (Sn, Zr ou Ge) pour  $x = 3, 2$  et la variation relative  $\Delta V$  lors de la transition  $x : 3 \rightarrow 2$ .

On peut voir que le volume de LVP non dopé diminue d'environ 7 %. Cependant, la diminution du volume de maille pour les LVP dopés lors de la transition  $x : 3 \rightarrow 2$  est moins prononcée, et est calculée à environ 1 % pour chaque dopant. Nous en déduisons que le dopage avec les éléments Sn, Zr et Ge limite les variations du volume de la maille pendant l'intercalation et la désintercalation des ions  $\text{Li}^+$ , ce qui peut grandement contribuer à la stabilité de la structure des LVP pendant le cyclage et améliorer les performances de cyclage des LVP. Il convient de noter qu'à notre connaissance, les paramètres de maille de  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  dopé avec (Sn, Zr ou Ge) pour  $x = 2, 1$  ne sont pas rapportés dans la littérature.

**Tableau 3.9** – Volume de la maille calculé  $V$  de  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  non dopé et dopé (Sn, Zr ou Ge) pour  $x = 3, 2$  comparé aux données expérimentales et à la variation relative  $\Delta V$  pour  $x : 3 \rightarrow 2$ .

|                                                                           | $V (\text{\AA}^3)$ |         | $\Delta V (\%)$       |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------|-----------------------|
|                                                                           | $x = 3$            | $x = 2$ | $x : 3 \rightarrow 2$ |
| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3^{\text{cal.}}$                      | 925,23             | 863,49  | -6,67                 |
| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3^{\text{exp. [101]}}$                | 886,4              | 867,2   | -2,17                 |
| $\text{Li}_3\text{V}_{1,88}\text{Sn}_{0,12}(\text{PO}_4)_3^{\text{cal.}}$ | 930,7              | 919,78  | -1,17                 |
| $\text{Li}_3\text{V}_{1,88}\text{Zr}_{0,12}(\text{PO}_4)_3^{\text{cal.}}$ | 934,59             | 922,85  | -1,26                 |
| $\text{Li}_3\text{V}_{1,88}\text{Ge}_{0,12}(\text{PO}_4)_3^{\text{cal.}}$ | 923,99             | 912,11  | -1,29                 |

Le **tableau 3.10** montre les valeurs du moment magnétique total calculé en  $\mu_B$  par formule unité  $M_{\text{tot}}$  pour le LVP non dopé et dopé (Sn, Zr ou Ge), ainsi que le moment magnétique de spin de V1 et V2 dans ces systèmes. En effet, en raison de la symétrie  $P2_1/n$ , il existe deux sites V distincts, à savoir V1 et V2. Nous rapportons également le moment magnétique de spin de V' qui est l'atome de V le plus proche de l'élément dopant.

Pour le LVP non dopé, on constate que la valeur de  $M_{\text{tot}}$  correspondante est de  $4 \mu_B/\text{f.u.}$ , ce qui est proche de la valeur expérimentale de  $4,02 \mu_B/\text{f.u.}$  [124]. V1 et V2 ont des moments magnétiques similaires de valeur  $1,8 \mu_B$ , ce qui est proche des moments magnétiques théoriques des ions libres de  $2 \mu_B$  attribués aux ions  $\text{V}^{3+}$  [123].

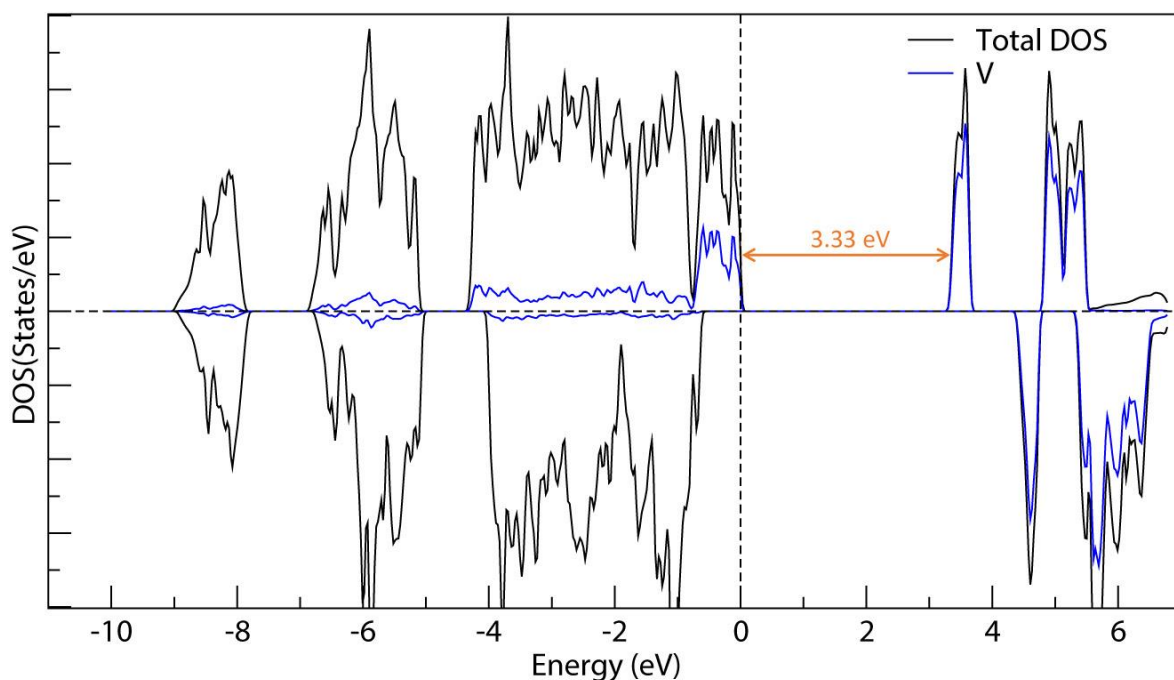
**Table 3.10** – Moment magnétique total  $M_{\text{tot}}$  calculé en  $\mu_B$  par formule unité (f.u.), moments magnétiques de V1, V2 et V' et de l'énergie de gap pour LVP non dopé et dopé par (Sn, Zr ou Ge), comparé aux données expérimentales de LVP non dopé.

|                                                                   | $M_{\text{tot}}$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ ) | $M(\text{V1})$ ( $\mu_B$ ) | $M(\text{V2})$ ( $\mu_B$ ) | $M(\text{V}')$ ( $\mu_B$ ) | Gap (eV) |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------|
| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$                            | 4,00                                     | 1,80                       | 1,80                       | ---                        | 3,33     |
| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3^{\text{exp.}}$ [118], [124] | 4,02                                     | ---                        | ---                        | ---                        | 3,37     |
| $\text{Li}_3\text{V}_{1,88}\text{Sn}_{0,12}(\text{PO}_4)_3$       | 3,88                                     | 1,81                       | 1,83                       | 2,30                       | 2,58     |
| $\text{Li}_3\text{V}_{1,88}\text{Zr}_{0,12}(\text{PO}_4)_3$       | 3,88                                     | 1,81                       | 1,83                       | 2,32                       | 2,80     |
| $\text{Li}_3\text{V}_{1,88}\text{Ge}_{0,12}(\text{PO}_4)_3$       | 3,87                                     | 1,81                       | 1,84                       | 2,20                       | 2,65     |

Pour les systèmes dopés, on constate que la valeur de  $M_{\text{tot}}$  diminue légèrement avec le dopage, tandis que les moments magnétiques de V1 et V2 augmentent légèrement. Les valeurs calculées du moment magnétique de  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$  sont nulles, ce qui est cohérent avec leur nature diamagnétique. Cependant, un seul atome (noté V') dans la super-maille prend une valeur atteignant  $2,3 \mu_B$ , ce qui peut être attribué à l'ion  $\text{V}^{2+}$  avec la configuration électronique  $3d^3$  et un moment magnétique de spin d'ion libre de  $3 \mu_B$ . De plus, V' est l'atome de V le plus proche de l'élément dopant, avec une distance cation-cation ( $M - \text{V}'$ ,  $M = \text{Sn, Zr ou Ge}$ ) d'environ  $5,12 \text{ \AA}$ . Ces résultats indiquent la possibilité de l'existence d'un ion  $\text{V}^{2+}$  pour chaque 14 ions  $\text{V}^{3+}$  dans la super-maille de LVP dopée.

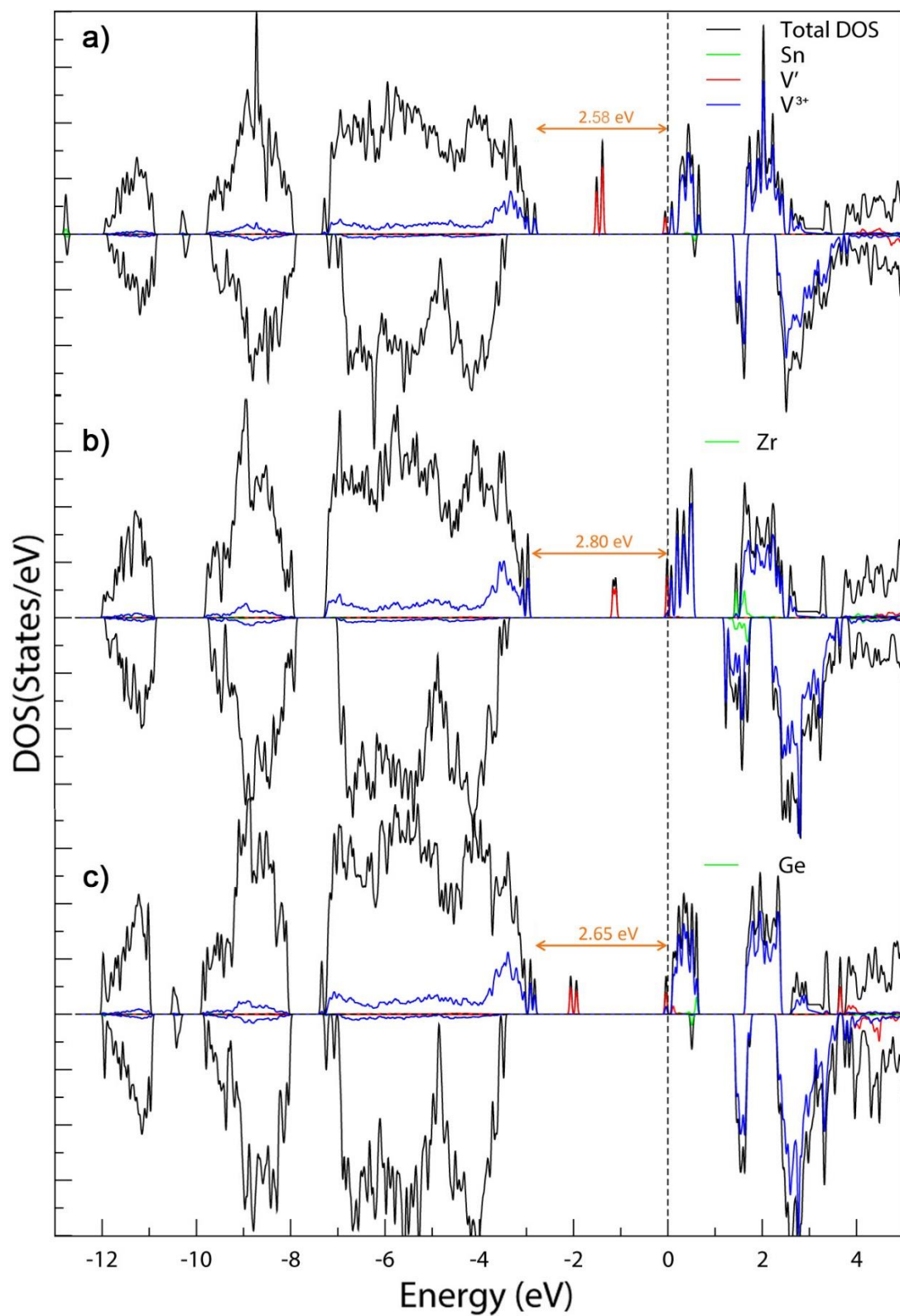
### 3.4.4 Structure électronique

Pour mieux comprendre l'origine de l'amélioration de la conductivité électrique, observée expérimentalement, de LVP lors du dopage avec  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$ , nous avons calculé la densité d'états totale (DOS) des systèmes LVP non dopé et dopés (Sn, Zr ou Ge). Nous avons également calculé les densités d'états partielles (PDOS) des sphères LAPW des cations V, V' et dopants dans chaque système. Les graphiques du DOS et du PDOS sont présentés dans les **figures 2 et 3**.



**Figure 3.8** – DOS et PDOS des sphères LAPW de V dans LVP non dopé, par la méthode GGA+U.

Les valeurs de la largeur de la bande interdite obtenues sont affichées sur ces figures et sont également répertoriées dans le **tableau 3.10**. On peut remarquer que le PDOS de V dans le LVP non dopé (**figure 3.8**) est caractéristique de  $V^{3+}$  hexacoordonné avec la configuration électronique ( $t_{2g}^2, e_g^0$ ). Les orbitales  $e_g$  sont vacantes et se trouvent à des énergies plus élevées au-dessus du niveau de Fermi. De plus, la bande de valence et la bande de conduction sont principalement constituées des états  $3d$  de V, indiquant que V contribue principalement à la conductivité électronique des LVP.



**Figure 3.9** – DOS et PDOS des sphères LAPW de  $V^{3+}$ ,  $V'$  et  $M$  dans  $Li_3V_{1.88}M_{0.12}(PO_4)_3$  où  $M =$  : a) Sn ; b) Zr ; c) Ge, calculé par la méthode GGA+U.

D'après les données du **tableau 3.10** et les graphiques de la **figure 3.9**, on peut voir que la bande d'énergie interdite diminue de 0,75 eV, 0,53 eV et 0,68 eV lors du dopage avec Sn, Zr et Ge, respectivement. Cette diminution de la bande interdite améliorerait clairement la conductivité électronique intrinsèque de LVP. On a également observé que le niveau de Fermi se déplace du maximum de la bande de valence (VBM) au minimum de la bande de conduction (CBM) lors du dopage.

En outre, le DOS de tous les systèmes dopés révèle la création d'états d'impureté au milieu de la bande interdite, constitués d'états  $V'$ . En analysant les propriétés structurales et magnétiques des systèmes LVP dopés,  $V'$  a été identifié comme étant potentiellement  $V^{2+}$ . Ces états, occupés et localisés, induits par l'introduction d'ions tétravalents dans le système, peuvent jouer le rôle de niveaux intermédiaires en fournissant des sites de saut pour les électrons [137], réduisant ainsi l'énergie requise pour la transition électronique du VBM au CBM [138]. Ce mécanisme de saut (hopping) électronique induit par le dopage peut favoriser d'avantage la conductivité électronique de LVP. Ce mécanisme peut expliquer l'amélioration de la conductivité électrique observée expérimentalement lors du dopage avec  $\text{Sn}^{4+}$  [129],  $\text{Zr}^{4+}$  [128] et  $\text{Ge}^{4+}$  [133]. De plus, l'augmentation de la conduction électronique est susceptible d'augmenter la capacité [118].

### 3.4.5 Conclusion

En conclusion, nous avons effectué des calculs de premiers principes sur les LVP non dopés et dopés (Sn, Zr ou Ge) en utilisant les méthodes GGA et GGA+U, et ce, afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de l'amélioration des performances électrochimiques des LVP lors du dopage avec des cations tétravalents tel que  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$ .

En analysant les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des systèmes étudiés, nous avons proposé des explications pour la stabilité structurale des LVP dopés observée expérimentalement, ainsi que l'augmentation de la conductivité ionique du  $\text{Li}^+$  et de la conductivité électrique de ces systèmes. Il a été constaté que le dopage des LVP avec  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  provoque l'expansion de la maille de LVP, ce qui a été expliqué en termes de rayons ioniques et de l'existence potentielle de  $V^{2+}$  avec un rayon ionique encore plus grand, élargissant ainsi les voies de diffusion du  $\text{Li}^+$  et augmentant par conséquent la diffusivité des ions  $\text{Li}^+$  lors des processus électrochimiques. Cependant, on a constaté que le dopage au Ge avait un effet opposé. De plus, il a été constaté que le dopage au Sn, Zr et Ge limitait les variations du volume du réseau pendant l'intercalation et la désintercalation des ions  $\text{Li}^+$ , ce qui

peut expliquer la stabilité structurelle accrue des LVP pendant le cyclage et l'amélioration des performances de cyclage des LVP.

En calculant la structure électronique des systèmes LVP non dopés et dopés, nous avons proposé un mécanisme à l'origine de l'amélioration de la conductivité électronique des LVP dopés au (Sn, Zr ou Ge). Nous avons constaté par calculs que la substitution des ions  $V^{3+}$  par des éléments dopants tétravalents  $Sn^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $Ge^{4+}$ , entraînait une diminution de la valeur d'énergie de gap des LVP d'au moins 0,5 eV et introduit des états d'impureté dans la bande interdite, jouant le rôle de sites de saut pour les électrons. Ces états ont été reliés à V', qui est l'atome de V le plus proche de l'élément dopant dans les structures des LVP. La diminution de la valeur d'énergie de gap et l'existence potentielle d'un mécanisme de saut électronique induit par le dopage peuvent expliquer l'amélioration de la conductivité électrique et l'augmentation de la capacité des LVP dopés au (Sn, Zr ou Ge).

## 3.5 Etude du composé oxyde spinelle $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ pour $x = 0, 1, 2$

### 3.5.1 Introduction

En tant que matériau de cathode, le  $\text{LiCoO}_2$  est bien connu comme une cathode efficace pour les batteries rechargeables. La plupart des piles Li-ion commerciales utilisent actuellement le  $\text{LiCoO}_2$  à couches lamellées, en raison de sa haute tension, de sa densité énergétique élevée et de sa grande capacité. Cette structure hexagonale est composée de couches lamellaires appartenant au groupe d'espace  $R\bar{3}m$ . La diffusion des ions  $\text{Li}^+$  peut se produire entre les couches planes formée d'octaèdres de  $\text{CoO}_6$ . À haute température (HT), la phase stœchiométrique du  $\text{LiCoO}_2$  se transforme en un mélange de couches HT- $\text{LiCoO}_2$  et de couches de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par une perte d'oxygène [139]. Cependant, il a été récemment montré que la décomposition du LT- $\text{LiCoO}_2$  (LT : basse température) peut précéder la formation de la structure spinelle normale de  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  appartenant au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , où les ions  $\text{Li}^+$  sont situés sur des sites tétraédriques alors que les sites octaédriques sont occupés par les ions  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{4+}$ . Les nanoparticules de structure spinelle  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  présentent de bonnes performances électrochimiques lorsque ces dernières sont utilisées dans des applications de stockage d'énergie. Ceci est dû aux rapports surface/volume élevés et à la longueur de diffusion réduite entre l'électrolyte et l'électrode pour l'insertion/extraction du  $\text{Li}^+$  [106].

En raison des bonnes performances électrochimiques du matériau cathodique de structure spinelle  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$ , des études antérieures ont tenté de prédire et d'évaluer la tension moyenne de  $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  par rapport au couple redox  $\text{Li}^+/\text{Li}$  en utilisant les calculs des premiers-principes [140], [141]. Les méthodes antérieures telles que les méthodes LDA et GGA sont bien connues dans la littérature pour sous-estimer souvent les tensions d'insertion du Li. Ces méthodes manquent de précision lorsqu'il s'agit de la description des systèmes avec des électrons corrélés, tels que les électrons 3d dans les composés de métaux de transition. D'autre part, la méthode GGA+U s'est avérée très efficace pour décrire ces systèmes et donne des valeurs de tension précises pour de nombreux matériaux de cathode [142]. Cependant, cette méthode repose sur la détermination du potentiel effectif de Hubbard ( $U_{\text{eff}} = U - J$ ), un paramètre externe souvent sujet de débat dans la littérature [67].  $U_{\text{eff}}$  peut être choisi arbitrairement, comme il peut être choisi de manière à correspondre aux observables expérimentaux tels que les largeurs de bande interdite, les énergies d'oxydation, les moments magnétiques, etc. Il peut également être calculé de manière auto-cohérente, ce qui fait de cette méthode une méthode entièrement *ab*

*initio* sans aucun paramètre externe. Zhou et ses collaborateurs [67] ont montré que la méthode GGA+Usc avec des paramètres  $U_{eff}$  calculés de manière auto-cohérente donne des valeurs très précises des tensions d'intercalation du Li par rapport à l'expérience pour un certain nombre de composés de métaux de transition, notamment l'olivine  $Li_xMPO_4$  (M=Mn, Fe, Co, Ni), le  $Li_xMO_2$  en couches (M=Co, Ni) et les spinelles  $Li_xM_2O_4$  (M=Mn, Co). À notre connaissance, cette méthode est sans doute la méthode la plus précise pour calculer la tension moyenne d'intercalation de Li dans des composés de métaux de transition du Li.

Dans cette partie, des calculs de premiers-principes utilisant la méthode FP-LAPW ont été effectués sur le matériau de type spinelle  $LiCo_2O_4$  afin d'étudier ses propriétés électroniques et électrochimiques. La structure électronique correspondante est analysée et la tension moyenne d'intercalation du Li est évaluée par la méthode GGA+Usc, les valeurs de  $U_{eff}$  des ions Co étant calculées de manière auto-cohérente dans le cadre du présent travail.

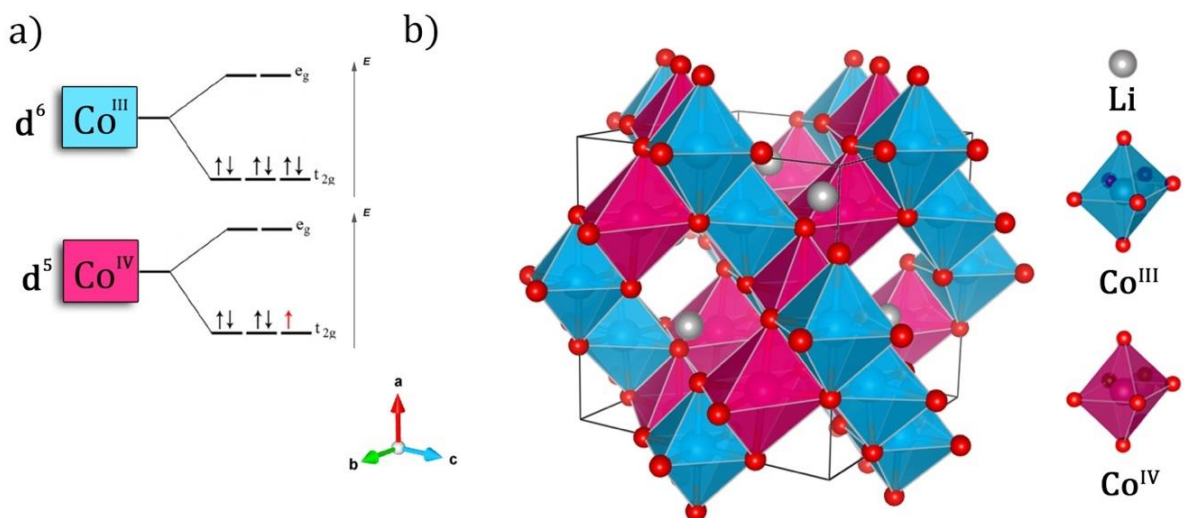
### 3.5.2 Détails des calculs

L'interaction ion-électron a été décrite à l'aide de la méthode FP-LAPW. Le potentiel d'échange-corrélation a été approximé par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [49]. Des paramètres  $U_{eff}$  a été attribué au cobalt pour corriger l'erreur d'auto-interaction présente dans la GGA [55]. Pour les calculs de la structure électronique et de la tension d'intercalation du Li, les valeurs de  $U_{eff}$  utilisées pour les ions  $Co^{III}$  et  $Co^{IV}$  sont calculées de manière auto-cohérente [52], [56], [107]. Les valeurs obtenues sont les suivantes :  $U_{eff}(Co^{III}) = 2,89$  eV et  $U_{eff}(Co^{IV}) = 7,33$  eV. On a pris RKmax = 8. La zone de Brillouin a été échantillonnée sur un maillage tétraédrique avec 1000 k-points. Le seuil d'énergie entre le noyau et les états de valence a été fixé à -6 eV. Les critères de convergence ont été choisis tels que  $10^{-3}$  e pour la densité de charge et  $10^{-6}$  Ry pour l'énergie.

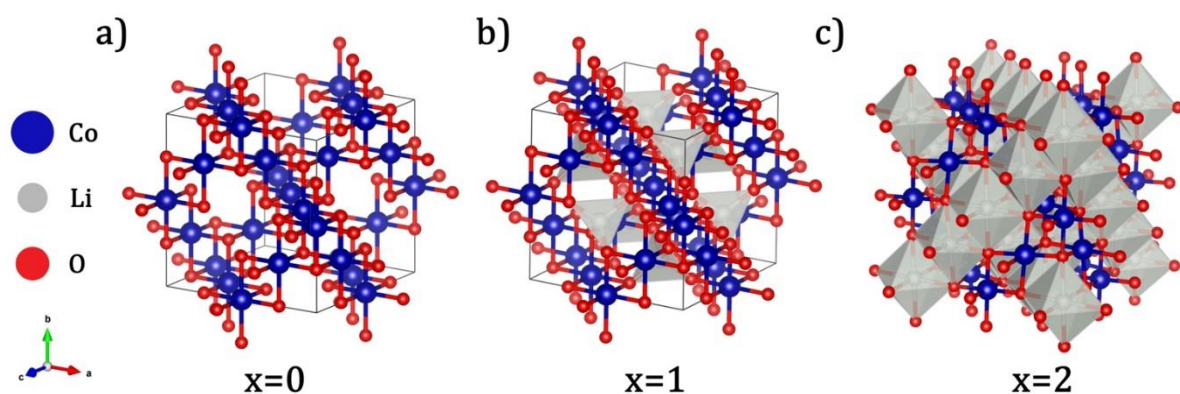
En ce qui concerne les paramètres structuraux, la structure spinelle normale est adoptée. Les paramètres de maille et les positions atomiques de  $Li_xCo_2O_4$  ( $x = 0, 2$ ) sont entièrement relaxés jusqu'à ce que les forces soient inférieures à  $10^{-3}$  Ry/bohr. Les paramètres de maille "a" et les paramètres de position de l'oxygène "u" obtenus sont  $a = 7,9651$  Å et  $u = 0,2672$  pour la structure spinelle  $Co_2O_4$  et  $a = 8,0616$  Å et  $u = 0,2605$  pour le  $Li_2Co_2O_4$ . Le paramètre de maille "a" expérimental [107] est utilisé (8,15309 Å) pour le  $LiCo_2O_4$ . La structure est ensuite relaxée et le paramètre calculé de position interne de l'oxygène "u" prend la valeur de 0,2656.

### 3.5.3 Structure électronique

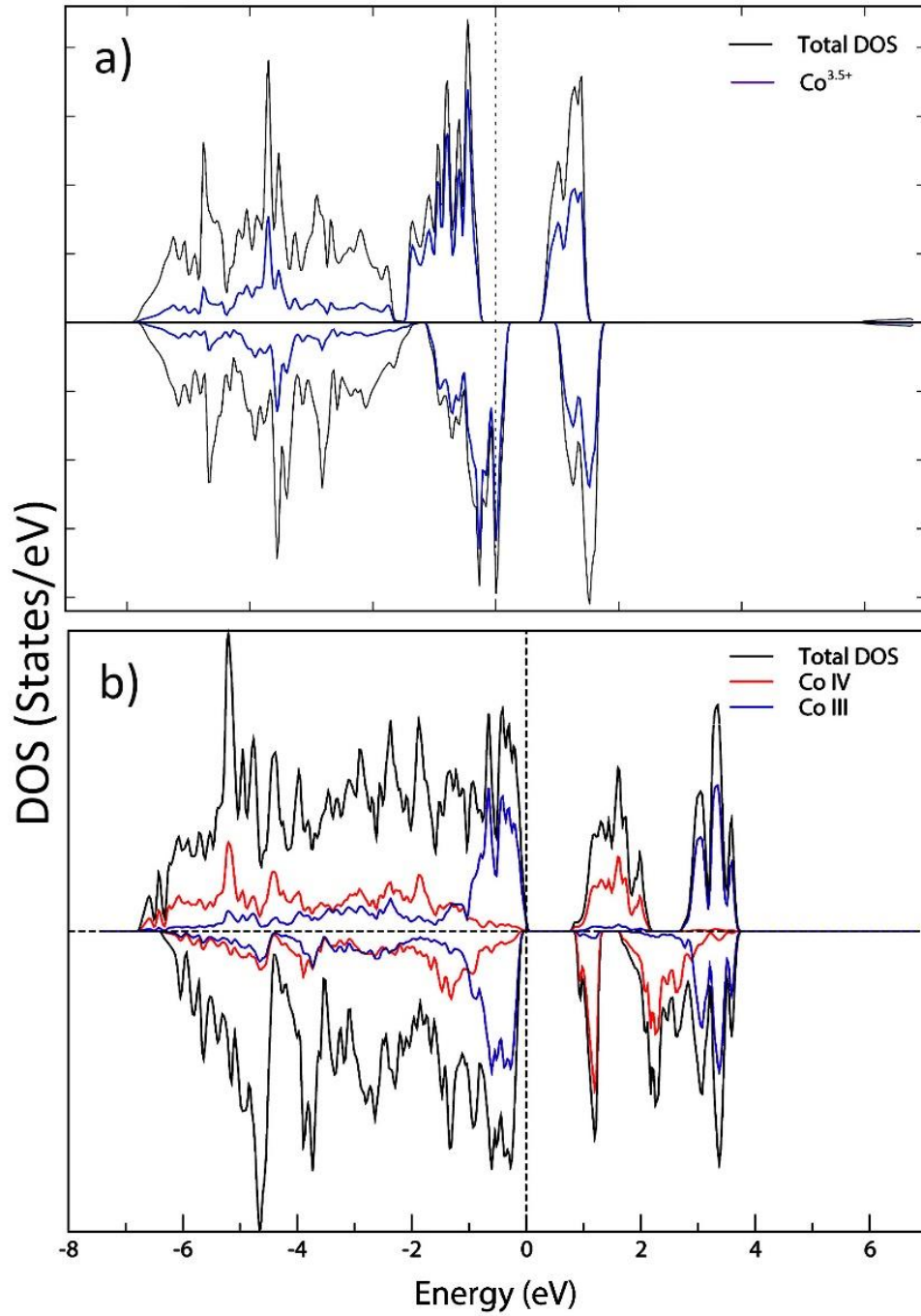
Afin d'évaluer la configuration électronique des ions Co dans la structure spinelle de  $LiCo_2O_4$ , des calculs *ab initio* ont été effectués sur une super-maille de 56 atomes contenant 16 ions Co. Pour que la structure du  $LiCo_2O_4$  soit neutre, les ions Co doivent avoir soit une valence moyenne de +3,5, soit un ordre de charge constitué d'ions  $Co^{3+}$  et  $Co^{4+}$ . Les résultats de la méthode GGA effectuée sur la super-maille ne montrent aucun signe d'ordre de charge, car les moments magnétiques calculés de tous les ions Co ont la même valeur moyenne de  $0,41 \mu_B$ . Cette valeur se situe entre les valeurs 0 et  $1 \mu_B$  qui sont les moments magnétiques théoriques des ions libres des ions  $Co^{III}$  diamagnétiques dans l'état bas spin et des ions  $Co^{IV}$  dans l'état bas spin, respectivement. Cependant, l'ordre de charge du Co apparaît lorsque la méthode GGA+U est utilisée. En utilisant une valeur de  $U_{eff} = 3,5$  eV pour les électrons 3d du Co, le moment magnétique de 8 ions Co du système atteignent en moyenne une valeur de  $1,13 \mu_B$ , ce qui est caractéristique des ions  $Co^{IV}$  bas spin avec la configuration  $t_{2g}^5 e_g^0$ ; les moments magnétiques des 8 autres ions Co atteignent en moyenne une valeur de  $-0,02 \mu_B$ , ce qui est caractéristique des ions  $Co^{III}$  bas spin ayant la configuration  $t_{2g}^6 e_g^0$ . Ces résultats sont en bon accord avec l'analyse FT-IR des travaux de Mouhib *et al.* [107]. La configuration électronique des ions  $Co^{III}$  et  $Co^{IV}$  bas spin ainsi qu'un diagramme schématique de la structure cristalline du  $LiCo_2O_4$  sont représentés sur la **figure 3.10**. Le moment magnétique total calculé de la maille s'avère être de  $1 \mu_B$  par formule unité à partir des résultats de GGA et GGA+U. La **figure 3.12** montre la densité totale d'états (DOS) et la densité partielle d'états (PDOS) calculées pour les ions  $Co^{III}$  et  $Co^{IV}$  bas spin à partir de la méthode GGA+U. On peut voir que la PDOS de  $Co^{III}$  est assez symétrique en ce qui concerne les canaux de spins majoritaire et minoritaire, ce qui est caractéristique du  $Co^{III}$  diamagnétique bas spin. En outre, le PDOS des ions  $Co^{III}$  et  $Co^{IV}$  montre une hybridation entre leurs bandes d et les bandes O-p. Cependant, le PDOS de  $Co^{IV}$  n'est pas symétrique, en raison de l'électron non apparié à spin majoritaire, caractéristique du  $Co^{IV}$  bas spin (représenté en rouge sur la **figure 3.10(b)**).



**Figure 3.10** – a) Schéma de la configuration électronique des ions  $\text{Co}^{\text{III}}$  et  $\text{Co}^{\text{IV}}$  bas spin ; b) Schéma de la structure spinelle de  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$ .



**Figure 3.11** – Schéma de la structure spinelle de : a)  $\text{Co}_2\text{O}_4$  ; b)  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  où les ions Li occupent le site tétraédrique 8a et sont représentés par des tétraèdres gris ; c)  $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$  où les ions Li occupent le site octaédrique 16c et sont représentés par des octaèdres gris. Les sphères bleues et rouges représentent respectivement les ions Co et O.



**Figure 3.12** – Densité d'états totale et partielle (sphères LAPW de Co) de la structure spinelle  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  ; a) DOS et PDOS des ions  $\text{Co}^{3.5+}$  d'après les calculs de la méthode GGA ; b) DOS et PDOS des ions  $\text{Co}^{\text{III}}$  et  $\text{Co}^{\text{IV}}$  bas spin de  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  d'après les calculs de la méthode GGA+U.

### 3.5.4 Tensions d'intercalation moyenne du Li

L'expression de la tension moyenne  $\langle V \rangle$  par rapport au couple  $Li^+/Li$  correspondant à la réaction :  $Li_{x_2}Co_2O_4 \rightarrow Li_{x_1}Co_2O_4 + (x_2 - x_1)Li^+ + (x_2 - x_1)e^-$  peut être déterminée par :

$$\langle V \rangle = - \frac{E(Li_{x_2}Co_2O_4) - E(Li_{x_1}Co_2O_4) - (x_2 - x_1)E(Li)}{(x_2 - x_1)F} \quad (3.10)$$

Où  $E(Li)$ ,  $E(Li_{x_2}Co_2O_4)$  et  $E(Li_{x_1}Co_2O_4)$  sont les énergies totales calculées des structures de Li métallique et des structures spinelles  $Li_{x_2}Co_2O_4$  et  $Li_{x_1}Co_2O_4$  où  $x_2 > x_1$ , respectivement. Dans cette section, nous essayons de calculer la tension d'insertion moyenne du Li pour la structure spinelle  $Li_xCo_2O_4$  ( $x = 0, 1, 2$ ), correspondant aux transitions  $x : 0 - 1$ ,  $x : 1 - 2$ , et  $x : 0 - 2$ , en utilisant la méthode GGA+Usc avec des paramètres  $U_{eff}$  calculés de manière auto-cohérente. Selon la littérature [103], [143], il a été démontré expérimentalement que les ions Li de la structure spinelle  $LiCo_2O_4$  occupent le site tétraédrique 8a, tandis que dans la structure  $Li_2Co_2O_4$ , les ions occupent le site octaédrique adjacent 16c, ce qui est illustré dans la **figure 3.11**. L'insertion/extraction des ions Li dans et à partir des sites tétraédriques 8a de la structure spinelle  $(Li)_{8a}Co_2O_4$  se fait à une tension comprise entre 3,8 et 4 V, tandis que l'insertion/extraction d'ions Li supplémentaires dans et à partir des sites octaédriques 16c vacants de la structure spinelle  $(Li)_{8a}Co_2O_4$  pour donner la structure spinelle lithiée  $(Li_2)_{16c}Co_2O_4$  se fait à 3,6 V [143]. En fait, pendant l'insertion des ions Li dans les sites 16c donnant la structure spinelle lithiée, les ions Li qui occupaient le site 8a se déplacent vers les sites 16c en raison de la forte répulsion électrostatique existant entre les ions Li dans les sites 8a et 16c.

Les tensions moyennes d'intercalation du Li pour la structure spinelle  $Li_xCo_2O_4$  ( $x = 0, 1, 2$ ) en utilisant la méthode GGA+Usc sont données dans le **tableau 3.11**, accompagnées des valeurs de  $U_{eff}$  utilisées pour chaque transition. Nous avons inclus les résultats des méthodes LDA, GGA, HSE06 et optPBE+U à titre de comparaison, ainsi que les résultats GGA+U d'autres travaux [105], [140]–[142], [144].

La méthode HSE06 fait référence à la fonctionnelle de densité hybride écrantée de Heyd-Scuseria Ernzerhof [145], tandis que la méthode optPBE, introduite par Klimes *et al.* [146], est basée sur la fonctionnelle de Van Der Waals en modifiant la fonctionnelle d'échange et de corrélation pour y ajouter des corrélations non locales. On peut constater que la méthode GGA

surestime et sous-estime respectivement la tension d'intercalation moyenne correspondant aux transitions  $x : 0 - 1$  et  $x : 1 - 2$ . Ces valeurs sont décalées de 0,7 V en moyenne. De manière surprenante, les résultats de la méthode LDA sont beaucoup plus proches de l'expérience. Les résultats utilisant la GGA+U de la réf. [140] s'avèrent plus précis que la méthode GGA, cependant, il convient de noter que les valeurs  $U_{eff}$  employées n'ont pas été obtenues de manière cohérente, et aucune justification du choix de ces valeurs n'est mentionnée dans leur travail. Zhou *et al.* [142] ont indiqué que les valeurs de leurs paramètres  $U_{eff}$  calculés de manière auto-cohérente étaient de 5,62 eV et 6,17 eV pour les ions  $Co^{3+}$  et  $Co^{4+}$  dans leurs structures spinelles, respectivement. Dans le cadre des pseudo-potentiels de type PAW, Zhou *et al.* ont calculé le potentiel redox de la réaction correspondant à  $x : 1 - 2$  dans le  $Li_xCo_2O_4$  (c'est-à-dire de  $LiCo_2O_4$  à  $Li_2Co_2O_4$ ) et ont trouvé une valeur de 3,56 V, ce qui concorde très bien avec l'expérience. Cependant, ils ont utilisé une valeur moyenne de  $U_{eff}$  de 4,84 eV, ce qui s'est avéré assez ambigu (**tableau 3.11**). Il convient de mentionner que les calculs de tension du présent travail sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW [91], alors que la totalité des tensions citées dans le **tableau 3.11** sont calculées en utilisant soit les pseudo-potentiels de type (USPP – Ultra Soft Pseudo-Potentials), soit les pseudo-potentiels de type PAW. La différence entre les deux approches est détaillée dans le **chapitre 2**.

Comme indiqué dans la **section 3.2** de ce chapitre sur les détails du calcul, les valeurs  $U_{eff}$  calculées de manière auto-cohérente pour les ions  $Co^{III}$  et  $Co^{IV}$  sont les suivantes :  $U_{eff}(Co^{III}) = 2,89$  eV et  $U_{eff}(Co^{IV}) = 7,33$  eV. Au cours des processus électrochimiques du composé spinelle  $Li_xCo_2O_4$ , le degré d'oxydation des ions Co passe de +4 à +3 à différentes concentrations de Li dans la structure, par conséquent, les valeurs  $U_{eff}$  doivent être moyennées pour chaque transition. À cet égard, des valeurs  $U_{eff}$  moyennes de 6,22 eV, 3,99 eV et 5,11 eV sont utilisées pour calculer les tensions correspondantes aux transitions :  $\{x : 0 - 1, x : 1 - 2$  et  $x : 0 - 2\}$  respectivement. On peut voir dans le **tableau 3.7** que les valeurs des tensions selon la méthode susmentionnée donnent des valeurs proches de l'expérience pour les deux transitions  $x : 0 - 1$  et  $x : 1 - 2$ .

**Tableau 3.11** – Liste des valeurs de tensions pour la structure spinelle  $Li_xCo_2O_4$  par rapport au couple  $Li^+/Li$  correspondant aux transitions  $x : 0 \rightarrow 1$ ,  $x : 1 \rightarrow 2$ , et  $x : 0 \rightarrow 2$ , calculées en utilisant les méthodes LDA, GGA, GGA+U, GGA+Usc, optPBE+U and HSE06, et comparées aux valeurs expérimentales.

| Méthode      | $U_{eff}$ (eV) | Tension (V) pour $Li_xCo_2O_4$ vs. $Li/Li^+$ |           |       | Référence       |
|--------------|----------------|----------------------------------------------|-----------|-------|-----------------|
|              |                | x:0→1                                        | x:1→2     | x:0→2 |                 |
| LDA          | ---            | ---                                          | ---       | 3,84  | [144]           |
|              | ---            | 4,32                                         | 3,5       | 3,91  | [105]           |
| GGA          | ---            | ---                                          | 2,61      | 3,41  | [140]           |
|              | ---            | 4,31                                         | 2,63      | ---   | [141]           |
|              | ---            | 4,21                                         | 2,66      | 3,56  | Présent travail |
| GGA+U        | 3,3            | ---                                          | 3,31      | 3,89  | [140]           |
|              | 5              | ---                                          | 3,41      | 4,02  |                 |
|              | 4,84           | ---                                          | 3,56      | ---   | [142]           |
|              | 6              | 4,21                                         | 3,91      | ---   | [141]           |
| GGA+Usc      | 6,22           | 4,09                                         | ---       | ---   | Présent travail |
|              | 3,99           | ---                                          | 3,8       | ---   |                 |
|              | 5,11           | ---                                          | ---       | 4,1   |                 |
| optPBE+U     | 4              | ---                                          | 3,16      | 3,71  | [140]           |
| HSE06        | ---            | ---                                          | 3,95      | 4,66  | [140]           |
| Expérimental | ---            | 3,8 – 4,0                                    | 3,5 – 3,6 | ---   | [143]           |

### 3.5.5 Conclusion

En conclusion, des calculs de premiers principes ont été effectués sur la structure spinelle de  $Li_xCo_2O_4$  ( $x = 0, 1, 2$ ). L'ordre de charge des ions Co dans la structure spinelle  $LiCo_2O_4$  a été confirmé à partir de la structure électronique correspondante calculée par la méthode GGA+U. La tension d'intercalation moyenne du Li dans la structure spinelle  $Li_xCo_2O_4$  ( $x = 0, 1, 2$ ), correspondant aux transitions  $x : 0 \rightarrow 1$ ,  $x : 1 \rightarrow 2$ , et  $x : 0 \rightarrow 2$ , a été évaluée en utilisant la méthode LDA, la méthode GGA et la méthode GGA+Usc avec des paramètres  $U_{eff}$  calculés de manière auto-cohérente. Cette méthode a donné lieu au meilleur accord avec l'expérience, prouvant qu'elle est la méthode la plus précise, en plus d'être entièrement *ab initio* sans paramètres ajustables.

## 3.6 Etude du composé oxyde spinelle $\text{MnCo}_2\text{O}_4$

### 3.6.1 Introduction

Les oxydes de métaux de transition, en particulier les oxydes spinelles de métaux de transition ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , etc.) ont été étudiés comme anodes de grande capacité pour les batteries Li-ion, comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs et comme revêtement pour les interconnexions dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell). Parmi ces composés, les nanostructures et les matériaux mésoporeux ont été établis comme des candidats potentiels pour le stockage de l'énergie. Pour les applications dans les batteries Li-ion et les Piles à combustible à oxyde solide, le spinelle oxyde de cobalt et de manganèse  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  a fait l'objet de diverses études structurales, électrochimiques, optiques, catalytiques et magnétiques [147]. Le composé  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  présente d'excellentes propriétés en raison de ses propriétés électroniques complémentaires et synergiques [148]. Par exemple, le Co a un potentiel d'oxydation plus élevé et le Mn est capable de transporter plus d'électrons. Le présent composé a donc une bonne conductivité électronique. De plus, le manganèse est abondant, respectueux de l'environnement, et la préparation du composé est simple. Cependant, les études de la structure électronique du composé  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  sont très limitées dans la littérature. En effet, le calcul de l'énergie totale ainsi que la structure électronique s'avèrent être d'une grande importance pour l'étude des propriétés électroniques et magnétiques du composé.

Dans cette partie, nous effectuons des calculs de premiers-principes sur la structure spinelle de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  afin d'étudier ses propriétés électroniques et magnétiques. Les propriétés physiques de la structure spinelle inverse de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  dépendent considérablement du paramètre de maille « a », de la configuration locale, de la distribution cationique et du paramètre interne d'oxygène « u ». Nous avons tout d'abord procédé à une optimisation du paramètre interne "u" de l'oxygène, en utilisant le paramètre de maille expérimental [108] (paramètre de maille  $a = 8,242\text{\AA}$ , groupe spatial  $Fd\bar{3}m$ ). Ensuite, en utilisant le paramètre "u" optimisé obtenu, une comparaison entre l'énergie de la structure spinelle normale et inverse a été effectuée pour déterminer la configuration la plus stable. Troisièmement, comme il existe de nombreux arrangements magnétiques possibles, nous avons envisagé différentes configurations (ferromagnétique, ferrimagnétique et antiferromagnétique) afin d'évaluer l'ordre magnétique

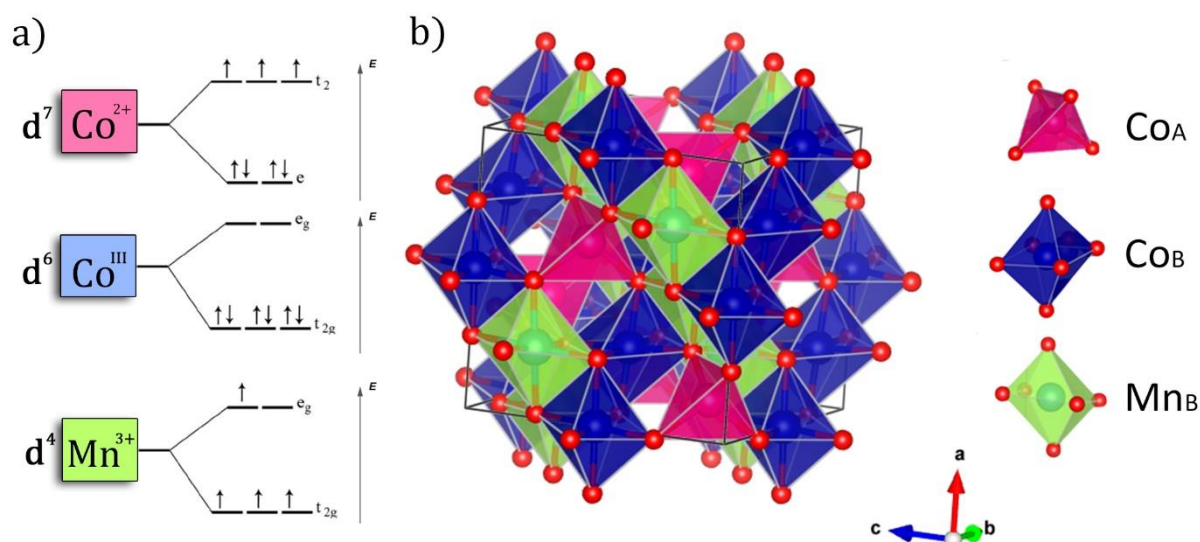
correspondant à l'état fondamental de la structure spinelle de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ . Enfin, les propriétés magnétiques et électroniques sont calculées sur la base de ces résultats.

### 3.6.2 Détails des calculs

L'interaction ion-électron a été décrite avec la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linear Augmented Plane Wave) implémentée dans le code WIEN2k [109]. L'échange et la corrélation sont décrits en utilisant l'approximation GGA [49] et les potentiels d'échange et corrélation modifiés de Becke-Johnson (mBJ) [149]. Les symboles  $M_A$ ,  $M_B$  avec  $M = \text{Co}, \text{Mn}$  désignent le métal dans les sites tétraédriques et octaédriques respectivement. Les rayons Muffin Tin (MTR) ont été choisis pour assurer des sphères presque en contact et pour minimiser l'espace interstitiel. On a pris  $RK_{\text{max}} = 6,5$ . La zone de Brillouin a été échantillonnée sur un maillage tétraédrique avec 125 k points. Le seuil d'énergie entre le noyau et les états de valence a été fixé à -6 eV (eV : électron-volt). Les critères de convergence sont choisis tels que  $10^{-3}$  e pour la densité de charge et  $10^{-6}$  Ry pour l'énergie.

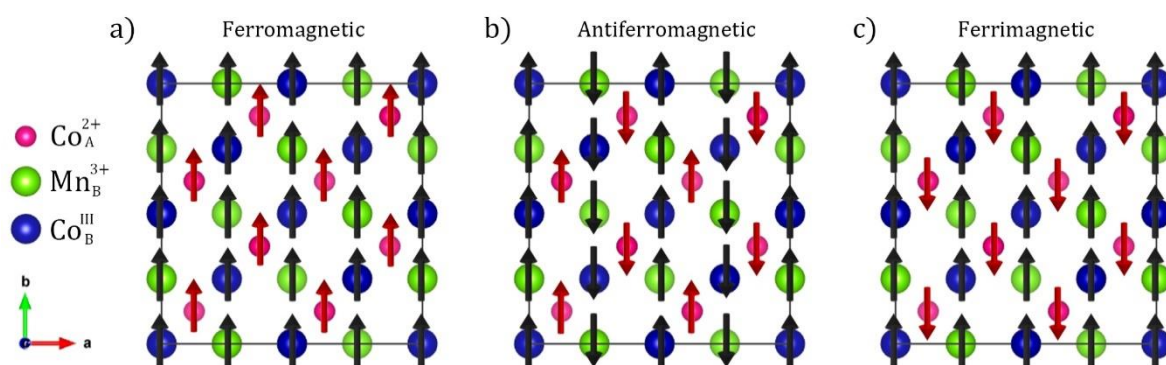
Comme cela a été déjà le sujet de la **section 2.4** du **chapitre 2**, les approximations LDA et GGA ne sont pas assez précises pour décrire des systèmes avec des électrons localisés, tels que les états  $3d$  dans certains oxydes de métaux de transition. La méthode LDA/GGA doit donc inclure un potentiel dépendant de l'orbite tel que LDA+U (GGA+U). Des études antérieures avaient montré que les valeurs de  $U$  peuvent être calculées de manière cohérente, ce qui en fait une approche sans paramètres ajustables. Le paramètre  $U_{\text{eff}}$  peut être calculé dans le cadre des méthodes d'ondes planes augmentées [56] comme décrit dans la **section 2.5**. Pour les ions  $\text{Co}^{2+}$ , nous avons calculé à l'aide de cette méthode [56] une valeur  $U_{\text{eff}}$  de 6,71 eV. Pour les ions  $\text{Mn}^{3+}$ , une valeur calculée  $U_{\text{eff}}$  de 4,64 eV a été utilisée, à partir de la littérature [142]. Dans une étude précédente sur l'oxyde de cobalt spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Kormondy *et al.* ont trouvé qu'une valeur  $U_{\text{eff}}$  de 0 eV pour les ions  $\text{Co}^{\text{III}}$  donne lieu à des résultats en très bon concordance avec les données expérimentales magnétiques et XPS [150]. Cela favorise notre choix de la valeur  $U_{\text{eff}}$  de 0 eV pour les ions  $\text{Co}^{\text{III}}$  dans les calculs GGA+U. Par conséquent, les valeurs  $U_{\text{eff}}$  que nous avons utilisées dans les calculs GGA+U pour les ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Co}^{\text{III}}$  sont respectivement 6,71 eV, 4,64 eV et 0 eV.

### 3.6.3 Propriétés structurales et magnétiques



**Figure 3.13** – a) Schéma du champ cristallin de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  dans le site tétraédrique ainsi que celui des ions  $\text{Co}^{III}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  dans le site octaédrique ; b) Schéma de la maille unitaire de la structure spinelle inverse  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , les sphères rose, bleue, verte et rouge (plus petites) représentent respectivement les atomes de  $\text{Co}_A$ ,  $\text{Co}_B$ ,  $\text{Mn}_B$  et O.

La **figure 3.13(b)** montre le schéma de la maille unitaire de la structure spinelle inverse  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ . Des travaux antérieurs ont permis d'optimiser la structure du composé en utilisant les méthodes GGA et GGA+U et ont montré que la méthode GGA donne des valeurs plus proches du paramètre de maille expérimental et du paramètre interne de l'oxygène [67]. Ceci justifie le choix de la méthode GGA pour l'optimisation du paramètre interne "u". La valeur calculée est  $u = 0,2596$  (choix d'origine  $\bar{3}m$ ), ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux [151] et *ab initio* [152] précédents. Nous avons également analysé la stabilité de la structure pour les deux types de structure du spinelle, normale et inverse. L'énergie totale de nos calculs montre que la structure inverse est la plus stable, ce qui est en bon accord avec les données expérimentales [108] ainsi qu'avec d'autres résultats *ab initio* [153].



**Figure 3.14** – Schémas de la maille unitaire de la structure spinelle inverse  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  montrant uniquement les ions de métaux de transition et représentant les configurations magnétiques étudiées selon les configurations de spin : a) ferromagnétique ; b) antiferromagnétique et c) ferrimagnétique ; les ions  $\text{Co}^{2+}_A$ ,  $\text{Mn}^{3+}_B$  et  $\text{Co}^{\text{III}}_B$  sont représentés par des sphères roses, vertes et bleues.

**Tableau 3.12** – L'énergie totale calculée pour chacune des configurations magnétiques étudiées, à savoir les configurations ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques avec leur configuration électronique respective pour chaque ion.

| Configuration magnétique        | Ferromagnétique | Antiferromagnétique | Ferrimagnétique |
|---------------------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| $\text{Co}^{2+}_A$              |                 |                     |                 |
| $\text{Mn}^{3+}_B$              |                 |                     |                 |
| $\text{Co}^{\text{III}}_B$      |                 |                     |                 |
| $\Delta E = E - E_0$ (meV/f.u.) | 229.16          | 223.99              | 0               |

Nous avons effectué des calculs avec différentes configurations magnétiques (ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique). La **figure 3.14** présente les schémas de ces configurations magnétiques, et le **tableau 3.12** résume les différentes configurations et leur

différence d'énergie calculée par rapport au cas ferrimagnétique. En fonction de ces valeurs, l'ordre ferrimagnétique  $\text{Co}_A^\downarrow[\text{Co}_B^\uparrow, \text{Mn}_B^\uparrow]$  s'avère être la configuration magnétique la plus stable et l'état magnétique le plus probable, ce qui est conforme aux travaux expérimentaux [154]. Tous les calculs suivants ont été effectués en utilisant l'arrangement ferrimagnétique.

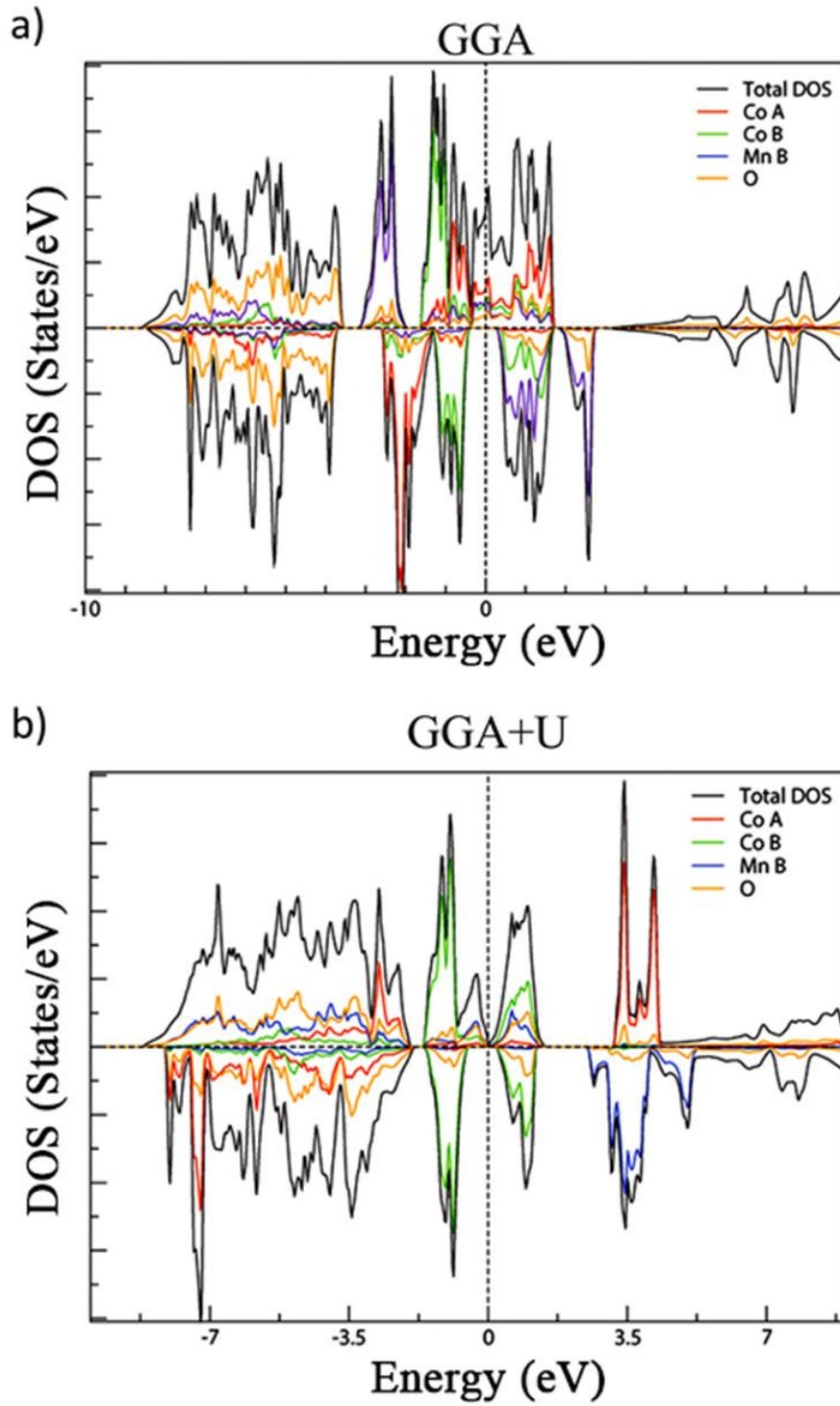
**Tableau 3.13** – Les moments magnétiques de spin par ion, moment magnétique interstitiel et moment magnétique total par formule unité, en  $\mu_B$  et en valeur absolue d'après les calculs et l'expérience [155].

|                                        |          | $ \text{Ms}(\text{Co}^{2+}_A) $ | $\text{Ms}(\text{Co}^{\text{III}}_B)$ | $\text{Ms}(\text{Mn}^{3+}_B)$ | $\text{Ms}(\text{interstitial})$ | $\text{Ms}(\text{tot})$ |
|----------------------------------------|----------|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| <i>ab-initio</i><br>(present travail)  | GGA      | 2,34                            | 0,33                                  | 3,27                          | 0,03                             | 1                       |
|                                        | GGA+U    | 2,71                            | 0,00                                  | 3,81                          | 0,02                             | 1                       |
|                                        | mBJ      | 2,69                            | 0,03                                  | 3,65                          | 0,04                             | 1                       |
| Expérimental                           | x = 1,78 | 3,03                            | ---                                   | 4,67                          | ---                              | 1,09                    |
| $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ | x = 2,22 | 3,06                            | ---                                   | 3,25                          | ---                              | 0,15                    |

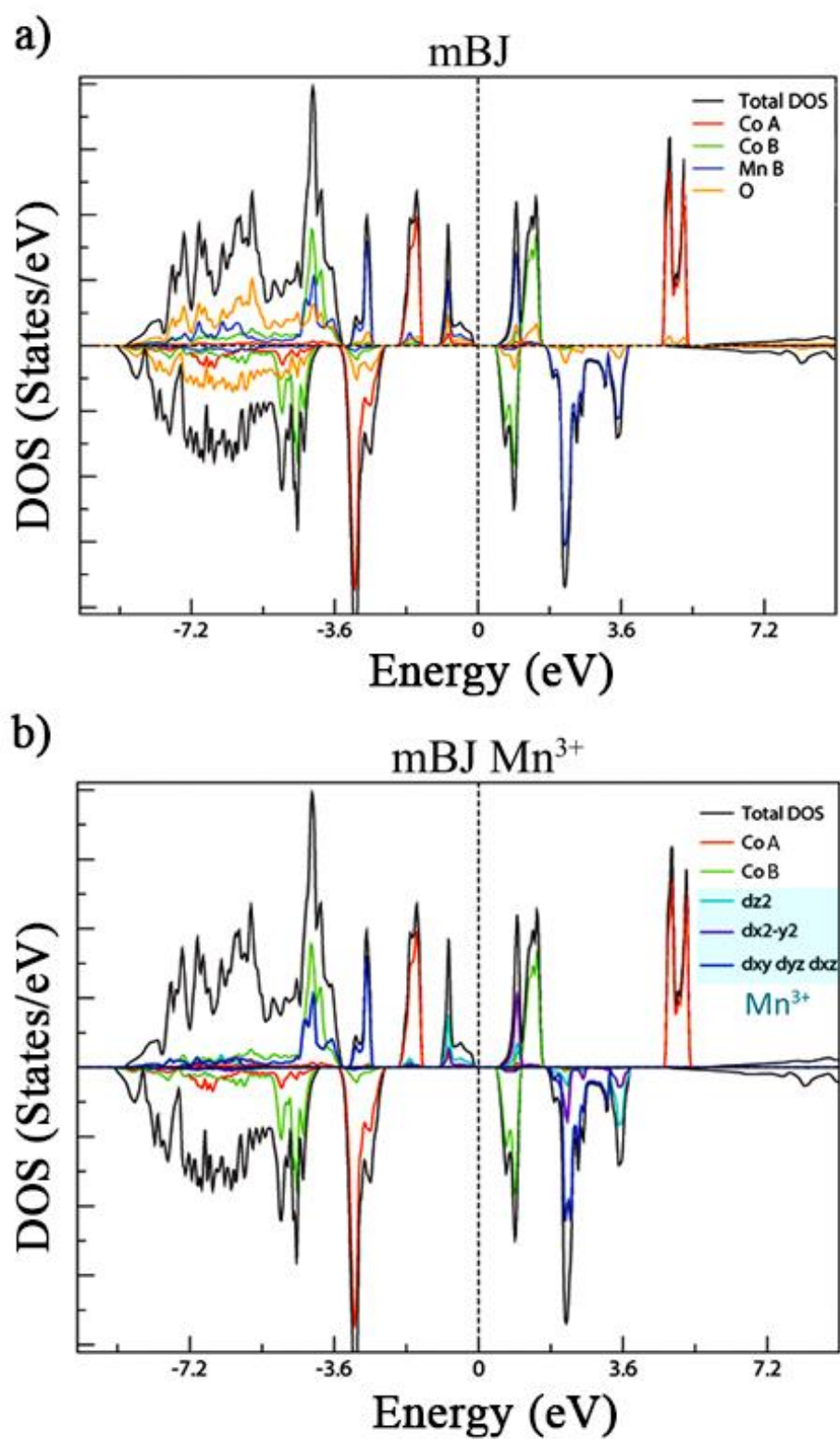
Le **tableau 3.13** donne les moments magnétiques de spin par ion, le moment magnétique interstitiel et le moment magnétique total par formule unité ainsi que les valeurs expérimentales à titre de comparaison. On sait que les ions  $\text{Co}^{\text{III}}$  à l'état bas spin n'ont pas de moment magnétique de spin, tandis que les ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  à l'état haut spin ont des moments magnétiques théoriques de  $3 \mu_B$  et  $4 \mu_B$  respectivement, compte tenu de la contribution seule du spin. Selon le **tableau 3.13**, il est clair que la méthode GGA+U donne les valeurs les plus proches des résultats de mesures de diffraction des neutrons [155], indiquant la présence prédominante d'ions  $\text{Co}^{2+}$  à l'état haut spin dans les sites tétraédriques, ainsi que d'ions  $\text{Co}^{\text{III}}$  diamagnétiques bas spin et d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  haut spin, tous deux dans les sites octaédriques. La légère différence entre les valeurs calculées et mesurées du moment magnétique total par formule unité peut être attribuée au fait que l'ordre ferrimagnétique s'avère être expérimentalement non colinéaire [155], contrairement à notre configuration colinéaire où les cations dans les sites tétraédriques ont des moments magnétiques de spin antiparallèles à ceux des cations dans les sites octaédriques.

### 3.6.4 Structure électronique

La structure électronique a été calculée pour la structure spinelle inverse  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  avec un ordre ferrimagnétique avec les méthodes GGA, GGA+U et mBJ. La densité totale d'états (DOS) et la densité partielle d'états (PDOS) calculées sont présentées dans la **figure 3.15** et **3.16**. Dans la **figure 3.15**, les calculs utilisant la méthode mBJ produisent une séparation des états (Métal de transition)-d et des états O-p ainsi que des bandes reflétant les états du  $\text{Co}^{\text{III}}$  bas spin ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ), même si les bandes sont situées à proximité des états O-p. La structure électronique à partir de la méthode mBJ montre aussi clairement la présence d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  dans les sites octaédriques, ce qui correspond aux résultats de l'expérience. En effet, une analyse des états  $\text{Mn}_B-3d$  et  $\text{Co}_A-3d$  indique la présence d'ions  $\text{Mn}^{3+}_B$  haut spin avec une configuration  $t_{2g}^3 e_g^1$ , et d'ions  $\text{Co}^{2+}_A$  haut spin avec une configuration  $e^4 t_2^3$ . Ces résultats sont conformes aux mesures de spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS) sur les nanoparticules de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  [156]. Ceci prouve que la méthode mBJ peut reproduire avec précision la structure électronique du système étudié. Comme le montre la **figure 3.16(b)**, la bande  $e_g$  de  $\text{Mn}^{3+}$  est divisée près de l'énergie de Fermi avec une bande  $dz^2$  occupée et une bande  $dx^2-y^2$  vacante, ce qui explique la forte distorsion de Jahn-Teller traitée dans plusieurs études [151]. Contrairement à la méthode mBJ, on peut voir dans le DOS calculé avec l'approximation GGA+U de la **figure 3.16(b)**, un chevauchement entre les états  $d$  des cations et les états O-p, dû à un déplacement des états  $d$  vers les basses énergies. Cela provoque l'hybridation entre les bandes  $d$  de  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  ainsi qu'entre ces bandes  $d$  des cations et les bandes O-p, alors que les ions  $\text{Co}^{\text{III}}$  bas spin ne s'engagent pas dans cette hybridation. Les états  $e_g$  de  $\text{Mn}^{3+}$  sont divisés en états  $dz^2$  occupés et  $dx^2-y^2$  inoccupés, ce qui reflète la stabilisation des états  $e_g$  de  $\text{Mn}^{3+}$  sous l'effet Jahn-Teller. Les méthodes GGA et GGA+U produisent une structure électronique semi-métallique tandis que la méthode mBJ tend à décrire un isolant avec une petite bande interdite d'une largeur de 0,47 eV dans le canal des spins majoritaires et de 2,83 eV dans le canal des spins minoritaires. La bande supérieure est située entre les états  $dz^2$  occupés et les états  $dx^2-y^2$  inoccupés des ions  $\text{Mn}^{3+}_B$ .



**Figure 3.15** – Densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) des sphères LAPW Co, Mn et O, calculés à partir de : a) la méthode GGA ; b) la méthode GGA+U.



**Figure 3.16** – Densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) des sphères LAPW Co, Mn et O, calculés à partir de : a) la méthode mBJ ; b) la méthode mBJ avec des orbitales de  $\text{Mn}^{3+}$  détaillées.

### 3.6.5 Conclusion

En conclusion, les calculs de premiers-principes ont été effectués sur le composé spinelle  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  et les résultats concordent avec la plupart des travaux expérimentaux. Les calculs ont été menés en adoptant la méthode GGA+U avec des paramètres  $U_{\text{eff}}$  calculés de manière auto-cohérente, ce qui rend la présente méthode exempte de tout paramètre externe. Ceci s'avère très important lorsqu'il s'agit d'étudier des systèmes présentant des lacunes ou bien dopés, pour lesquelles on n'a pas encore évalué les données expérimentales. L'application de cette méthode sur le composé  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  donne des propriétés structurale, magnétique et électronique, en très bonne concordance avec l'expérience. En effet, l'étude énergétique a montré que la structure spinelle inverse était la plus stable. De plus, les propriétés magnétique et électronique calculées étaient conformes à la distribution cationique  $\text{Co}^{2+}[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mn}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$  déduite de l'expérience [108].

## 3.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons établi l'étude théorique des phosphates de vanadium ( $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $x = 3, 2, 1$ ), par le calcul de leurs propriétés structurales, magnétiques, électrochimique et électronique, afin de mieux comprendre les différents mécanismes régissant des propriétés électrochimiques, ainsi que l'origine de l'amélioration de ses performances électrochimiques lors du dopage de ce matériau avec des cations métalliques tétravalents ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ). Nous avons aussi entamé l'étude théorique des oxydes métalliques de structure spinelle tel que l'oxyde spinelle de cobalt au lithium ( $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ,  $x = 0, 1, 2$ ) et l'oxyde spinelle de cobalt au manganèse ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ). Ces systèmes ont été traités avec la méthode GGA+Usc avec des paramètres effectifs de Hubbard calculés de façon auto-cohérente, ce qui a donné lieu à des résultats en très bon accord avec les données expérimentales figurant parmi les plus précis dans la littérature.

Pour les structures monocliniques de  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , les résultats obtenus à partir du calcul des énergies des sites Li ont montré que l'ordre d'extraction le plus probable est : Li3 suivi par Li1 suivi par Li2, ce qui est vérifié par l'expérience. L'existence d'un ordre de charge à  $x = 2$  a été évaluée en étudiant les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de  $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Il a été montré que les sites V1 et V2, en supposant une structure monoclinique, étaient presque identiques, mais avaient des longueurs de liaison moyennes V - O différentes, la longueur de

liaison V1 - O étant plus petite que la longueur de liaison V2 - O. Leurs moments magnétiques étaient différents et a été attribué aux moments magnétiques théoriques des ions  $V^{4+}$  et  $V^{3+}$  respectivement. De plus, leurs densités électroniques d'états respectives sont différentes et ne sont pas superposables. Ces résultats ont confirmé l'existence du phénomène d'ordre de charge. La tension d'intercalation moyenne a été calculée en utilisant la méthode GGA et GGA+Usc pour le couple redox  $V^{4+}/V^{3+}$ , et il est conclu qu'à ce jour, la méthode GGA+Usc, avec les paramètres  $U_{\text{eff}}$  calculés de manière auto-cohérente, est la plus précise, fournissant des valeurs de tension d'intercalation Li proches des mesures expérimentales, en particulier pour la transition  $x : 3 - 2$ . En outre, cette nouvelle méthode ouvre la voie à des prédictions précises du potentiel redox des futurs composés de phosphate de lithium et de sodium pour la technologie des batteries de la prochaine génération.

Afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de l'amélioration des performances électrochimiques des LVP lors du dopage avec des cations tétravalents tel que  $Sn^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $Ge^{4+}$ , nous avons effectué des calculs de premiers-principes sur des LVP non dopés et dopés (Sn, Zr ou Ge). En analysant les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des systèmes étudiés, nous avons proposé des explications concernant l'amélioration de la stabilité structurale des LVP dopés observée expérimentalement, ainsi que l'augmentation de la conductivité ionique du  $Li^+$  et de la conductivité électrique de ces systèmes. Il a été constaté que le dopage des LVP avec  $Sn^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  provoque l'expansion de la maille de LVP, ce qui a été expliqué en termes de rayons ioniques et de l'existence potentielle de  $V^{2+}$  avec un rayon ionique encore plus grand, élargissant ainsi les voies de diffusion du  $Li^+$  et augmentant par conséquent la diffusivité des ions  $Li^+$  lors des processus électrochimiques. Cependant, on a constaté que le dopage au Ge avait un effet opposé. De plus, il a été constaté que le dopage au Sn, Zr et Ge limite les variations du volume du réseau pendant l'intercalation et la désintercalation des ions  $Li^+$ , ce qui peut expliquer la stabilité structurale améliorée des LVP pendant le cyclage et l'amélioration des performances de cyclage des LVP. En calculant la structure électronique des systèmes LVP non dopés et dopés, nous avons proposé un mécanisme à l'origine de l'amélioration de la conductivité électronique des LVP dopés au (Sn, Zr ou Ge). Nous avons constaté que la substitution des ions  $V^{3+}$  par des éléments dopants tétravalents  $Sn^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $Ge^{4+}$ , entraîne une diminution de la valeur d'énergie de gap des LVP d'au moins 0,5 eV et introduit des états d'impureté dans la bande interdite, jouant le rôle de sites de saut pour les électrons. Ces états ont été reliés à V', qui est l'atome de V le plus proche de l'élément dopant dans la structure des LVP. La diminution de l'énergie de gap et l'existence potentielle d'un

mécanisme de saut électronique induit par le dopage peuvent expliquer l'amélioration de la conductivité électrique et l'augmentation de la capacité des LVP dopés au (Sn, Zr ou Ge).

Des calculs de premiers-principes ont été effectués sur la structure spinelle de  $Li_xCo_2O_4$  ( $x = 0, 1, 2$ ). L'ordre de charge des ions Co dans la structure spinelle  $LiCo_2O_4$  a été confirmé à partir de la structure électronique correspondante calculée par la méthode GGA+U. La tension d'intercalation moyenne du Li dans la structure spinelle  $Li_xCo_2O_4$  ( $x = 0, 1, 2$ ), correspondant aux transitions  $x : 0 - 1$ ,  $x : 1 - 2$ , et  $x : 0 - 2$ , a été évaluée en utilisant la méthode LDA, la méthode GGA et la méthode GGA+Usc avec des paramètres  $U_{eff}$  calculés de manière auto-cohérente. Cette méthode a donné lieu au meilleur accord avec l'expérience, ce qui prouve sa supériorité et sa précision, en plus d'être entièrement *ab initio* sans paramètres ajustables.

Des calculs de premiers-principes ont été effectués sur le composé spinelle  $MnCo_2O_4$  et les résultats concordent avec la plupart des travaux expérimentaux. Les calculs ont été menés en adoptant la méthode GGA+Usc avec des paramètres  $U_{eff}$  calculés de façon auto-cohérente, ce qui rend la présente méthode exempte de tout paramètre externe. Ceci s'avère très important lorsqu'il s'agit d'étudier des systèmes présentant des lacunes ou bien dopés, pour lesquelles on n'a pas encore évalué les données expérimentales. L'application de cette méthode sur le composé  $MnCo_2O_4$  donne des propriétés structurale, magnétique et électronique, en très bonne concordance avec l'expérience.

---

ETUDE DES PROPRIÉTÉS STRUCTURELLE, MAGNÉTIQUE  
ET ÉLECTRONIQUE DES NANOMATÉRIAUX À BASE DE  
FERRITES ET D'HEXAFERRITES DOPÉ AVEC LES  
ÉLÉMENTS TERRE-RARE : **Sm, Gd, Ho et La.**

## 4.1 Introduction

Les ferrites sont des matériaux technologiques très importants en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques. Au XIII<sup>e</sup> siècle, les Chinois utilisaient déjà de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dans les boussoles de navigation. Depuis 1909, date à laquelle S. Hilbert a établi son étude sur les isolants magnétiques, de nombreux chercheurs ont travaillé sur les ferrites afin de trouver de nouvelles ferrites avec des propriétés électriques et magnétiques bien spécifiques. Parmi les différents types de ferrites, les ferrites de structure spinelle sont largement utilisées dans les applications électriques et magnétiques. La structure spinelle des ferrites a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa en 1915 [157]. Takashi Takei a découvert en 1930 que des oxydes composites substitués par du zinc et du fer ont des propriétés magnétiques très particulières. En 1932, il a obtenu un brevet pour ses recherches (Japon PAT- 98844). La société TDK a été fondée en 1935 pour commercialiser les noyaux de ferrite nouvellement inventés et préparés avec substitution Cu-Zn. En 1995, des composites à base de ces matériaux magnétiques de taille nanométrique ont été fabriqués pour des applications de stockage d'informations à haute densité, des ferrofluides et de diagnostic médical. Depuis 1996, de nouvelles méthodes de préparation de fines particules de ferrites ont été utilisées. Parmi les plus importantes, nous citons la co-précipitation, la synthèse sol-gel, le séchage par congélation, l'oxydation hydrothermale, le frittage activé, les précurseurs organiques et le processus de décomposition.

Les ferrites ont été étudiées du point de vue environnemental [158]. Ces études portent sur les processus de traitement des eaux usées, la décomposition du dioxyde de carbone, les procédés d'hybridation et la conversion de l'énergie solaire en énergie hydrogène. Durant cette période, des recherches sur les applications potentielles des nanoferrites magnétiques dans le domaine biomédical ont été établies. Des applications biomédicales telles que l'étiquetage de cellules spécifiques, l'administration de médicaments, synthèse de peptides, détoxification, amélioration des rayons X, la RMN et l'imagerie sono a déjà été démontrée [159]. D'autre part, les nanoferrites trouvent des applications dans d'autres domaines technologiques telles que les nano-antennes, les circuits de radiofréquence, les noyaux de transformateurs, le stockage magnétique de données et les têtes de lecture et d'écriture pour les bandes numériques à grande vitesse.

Au cours des dernières années, les ferrites hexagonales ont été sujets de plusieurs études en raison de leurs excellentes propriétés magnétiques et de leurs applications potentielles dans divers domaines telles que les aimants permanents pour les moteurs électriques dans les voitures électriques et hybrides, dans les éoliennes, ou bien comme supports d'enregistrement magnétique, ... etc. Richard Feynman [160] (2005) a déclaré que les ferrites sont l'un des sujets les plus difficiles à étudier en théorie, mais reste l'un des meilleurs sujets à mettre en application pratique. Cela est particulièrement vrai pour les hexaferrites ou les ferrites hexagonales (ferrites qui ont une structure cristallographique hexagonale). Le premier aimant permanent au monde, à base d'hexaferrite de baryum  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , a vu le jour en 1951 [161].

Depuis la découverte des ferrites hexagonales dans les années 1950, les scientifiques et les technologues ont montré un grand intérêt pour l'étude des ferrites hexagonales et cela continue encore aujourd'hui. En 1955, les études pour l'application des propriétés gyromagnétiques des hexaferrites ont commencé de manière systématique. De nos jours, de nombreux travaux de recherche théoriques et expérimentaux sur les différentes propriétés et sur les différentes voies de synthèse des ferrites hexagonales sont en cours au niveau du laboratoire [162]. Sur le plan commercial et technologique, les ferrites hexagonales ont de nombreuses applications dans différents domaines. Ces matériaux représentent également la majeure partie des matériaux magnétiques fabriqués dans le monde entier. Les différents types de ferrites hexagonales sont les ferrites de type M telles que  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (BaM ou hexaferrite de baryum),  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (SrM ou hexaferrite de strontium), les ferrites de type Z ( $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) telles que  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , (Me désigne un cation divalent de la première série de métaux de transitions) les ferrites de type Y ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ) telles que  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ , Les ferrites de type W, X, et U.

Les aimants en ferrite peuvent ne pas être aussi puissants que les aimants en terres rares (SmCo et NdFeB à titre d'exemple) et les alliages de terres rares en raison de leurs propriétés magnétiques supérieures. Toutefois, en raison de la fragilité de la chaîne d'approvisionnement des terres rares et de leurs coûts élevés, les chercheurs du monde entier s'efforcent de surmonter ce problème en développant de nouveaux matériaux magnétiques alternatifs à faible teneur en terres rares, ayant des performances magnétiques comparables aux aimants à base de terres rares. En effet, la substitution du Fe dans ces ferrites et hexaferrites par une faible concentration en éléments terres rares permet de modifier et ajuster les propriétés magnétique et électronique en fonction de la nature de l'application et des caractéristiques requises par celle-ci. [163].

Cependant, la bonne maîtrise du formalisme théorique permettant de corréler les propriétés magnétiques de ces ferrites et hexaferrites avec leurs performances dans les diverses applications constitue un enjeu majeur pour le développement et l'amélioration de ces derniers. Dans ce sens, nous focalisons notre étude théorique sur trois composés à importance majeure sur le plan scientifique, technologique, et industriel, à savoir :

- L'hexaferrite de strontium dopée avec le Sm, Gd, Ho et La (**section 4.3**), pour ses applications dans les dispositifs d'enregistrement magnétique d'information, et dans les aimants permanents pour les voitures électriques et hybrides, éoliennes, traitement magnétique d'eau, ... etc.
- La ferrite spinelle de Zn dopée avec le Sm et Gd (**section 4.4**), pour ses applications dans les nano-antennes 5G de télécommunication.
- La ferrite spinelle de Co-Zn dopée avec le Gd (**section 4.5**), pour ses applications dans l'enregistrement magnétiques, les absorbeurs à micro-ondes, les appareils à haute fréquence, le biomédicale (administration de médicaments) et fluides magnétiques.

Cette étude est établie dans le cadre de la DFT par des calculs de premiers-principes. Les détails sur ces calculs ainsi que sur les codes utilisés sont présentés dans la partie suivante.

Ces trois composés ont été sujets d'études expérimentales établis par notre équipe de recherche, ainsi, les présents résultats de calculs sont approuvés par ces données expérimentales.

## 4.2 Procédure générale des calculs de premiers-principes

En premier lieu, nous avons effectué des calculs pour l'optimisation structurale de tous les composés étudiés, et ce, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec des potentiels d'ondes augmentées par projecteur (PAW), telle qu'elle est mise en œuvre dans le code de la théorie de la fonctionnelle de la densité des ondes planes de Quantum Espresso [134]. Pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [49]. Nous avons utilisé un maillage de type Monkhorst-Pack pour la maille unitaire et une valeur de l'énergie de coupure selon le cas étudié [135]. Les valeurs de ces paramètres sont données pour chaque composé dans leur sections « détails des calculs » respectifs. En utilisant l'algorithme de Broyden-Fletcher-

Goldfarb-Shanno (BFGS) [74], nous avons permis aux positions atomiques, à la forme et au volume des mailles de tous les composés de se relaxer complètement jusqu'à ce que les forces soient inférieures à 1 mRy/bohr (Ry : Rydberg), et que la pression soit inférieure à 0,5 kbar.

En utilisant les paramètres de maille obtenus et les positions atomiques de tous les composés, nous avons calculé leurs énergies totales, ainsi que leurs propriétés électroniques et magnétiques, à l'aide du code tout-electrons WIEN2k [109]. L'interaction ion-électron a été décrite avec la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linear Augmented Plane Wave). Pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé la méthode d'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [49]. Un paramètre  $U_{eff}$  ( $U_{eff} = U - J$ ) a été attribué aux électrons 3d des métaux de transition pour corriger l'erreur d'auto-interaction présente dans la GGA [55]. Cette erreur est responsable de la sous-estimation de l'énergie de gap. Pour corriger cette valeur, le paramètre  $U_{eff}$  a été appliqué aux électrons 3d des métaux de transition étudiés dans les calculs GGA+U. Il a été ajusté de telle manière à obtenir une valeur d'énergie de gap similaire la valeur expérimentale correspondante.

Pour les éléments dopants, tels que les terres rares Sm, Gd et Ho, leurs électrons 4f sont suffisamment localisés pour former des états de multiplets de type atomique, cependant, l'utilisation de la méthode GGA+U est appropriée pour décrire ces électrons [164]. Par conséquent, une valeur de  $U_{eff} = 1,5$  eV a été attribuée aux électrons 4f de Sm Gd et Ho pour les calculs de la structure électronique.

Les rayons Muffin Tin (MTR) sont choisis de telle sorte à assurer des sphères presque en contact et à minimiser l'espace interstitiel. La taille de la base a été définie par le paramètre RKmax, la zone de Brillouin a été échantillonnée sur un maillage tétraédrique et le seuil d'énergie entre le noyau et les états de valence a été fixé de telle sorte à inclure les électrons de cœurs et semi-cœur à l'intérieur des sphères LAPW. Les valeurs du paramètre RKmax, du nombre de k-points et du seuil de séparation sont données pour chaque composé dans leur sections « détails des calculs » respectifs.

Les schémas des différentes structures ont été créés en tenant compte de la symétrie des points  $\bar{3}m$  à l'origine pour les ferrites. Tous les schémas des structures étudiées de la présente thèse ont été créés à l'aide du logiciel VESTA [110]. Les densités d'état ont été tracées à l'aide du logiciel Grace [111].

## 4.3 Etude des composés hexaferrites de Strontium dopés avec Sm, Gd et Ho : $\text{SrFe}_{12-x}\text{X}_x\text{O}_{19}$ avec $x=(0, 0,5)$ et $\text{X}=(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho})$

### 4.3.1 Introduction

En raison de ses nombreuses qualités et de son faible coût, l'hexaferrite de strontium est considéré comme un candidat très intéressant pour les aimants permanents utilisés pour des applications industrielles respectueuses de l'environnement telles que les rotors de générateurs utilisés dans les véhicules électriques [165] et l'énergie éolienne [166]. Des propriétés aussi spécifiques de ces nanomatériaux d'hexaferrite de Sr leur confèrent de nouvelles fonctionnalités physiques et chimiques comme le traitement magnétique de l'eau [167], [168]. En outre, l'hexaferrite de strontium est également utilisé dans les aimants se trouvant dans divers dispositifs à micro-ondes (isolateurs, circulateurs, filtres, déphaseurs) et dans les enregistreurs magnétiques et magnéto-optiques d'informations à haute densité [169]–[172]. L'hexaferrite de strontium ( $\text{SrM}$ ) présente l'avantage d'une température de Curie élevée de 733 K, par rapport au  $\text{NdFeB}$  commercial (583 K) [173]. De plus, ce matériau reste parmi les aimants les plus utilisés en raison de leur faible coût de production.

Les substitutions des cations  $\text{Sr}^{+2}$  et  $\text{Fe}^{+3}$  sont le meilleur moyen de trouver des compositions productives pour diverses applications. Sur le plan expérimental, des travaux antérieurs ont étudié la substitution des ions  $\text{Fe}^{3+}$  de l'hexaferrite de strontium par différents cations, tels que  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Ga}^{3+}$  [174]. ils ont été réalisés pour obtenir les propriétés magnétiques appropriées, mais aussi par la substitution combinée comme Mn-Sn-Ti, Zn-Nb, La-Cu, etc. [174]. D'autres travaux sur le plan théorique ont été effectués sur la base de calculs de premiers principes pour étudier l'effet du dopage de ces éléments sur leurs propriétés structurale, électronique et magnétiques. Hui *et al.* [175] ont effectué des calculs de premiers principes sur l'hexaferrite de strontium co-dopée avec le  $\text{La}^{3+}$ - $\text{Co}^{2+}$  et ont trouvé que la substitution des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites 2a minimise le plus l'énergie totale du système. D'autre part, Park et ses collaborateurs [176] ont travaillé sur le même système et se sont focalisé sur les propriétés électroniques et la largeur de la bande interdite (énergie de gap).

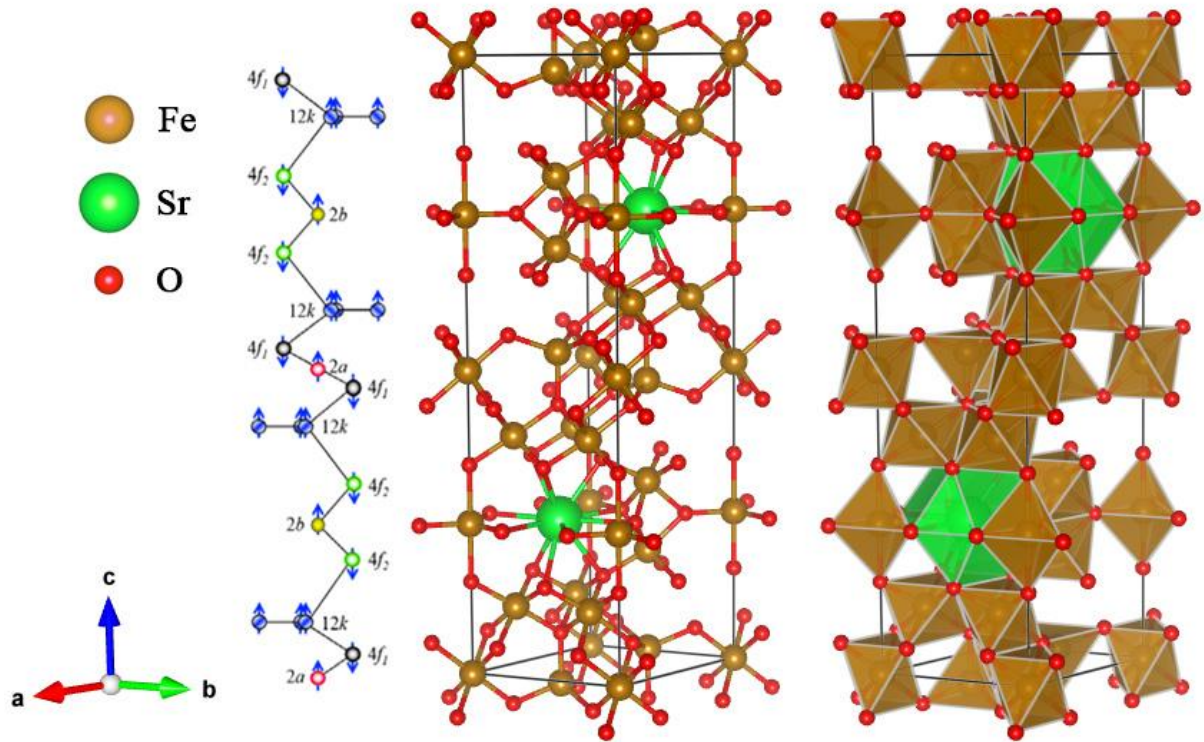
Plusieurs recherches sur l'hexaferrite de strontium substitué ont été menées pour améliorer d'avantage ses propriétés magnétiques et électriques. Ghazaiel *et al.* [177] ont étudié la substitution des éléments Al, Bi, Cr et Mn dans l'hexaferrite de barium  $\text{BaFe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$  pour x

= 1. Cependant, les études *ab initio* sur l'hexaferrite de type M étaient limitées par rapport aux études expérimentales. Fang *et al.* [178] ont étudié la structure électronique de l'hexaferrite de strontium en utilisant la DFT. Park *et al.* [179] ont calculé l'interaction d'échange de l'hexaferrite de strontium à partir des différences en énergie totale des différentes configurations de spin colinéaire. Le magnétisme dans l'hexaferrite de strontium substitué par le La a été étudiée par la DFT [180]. L'hexaferrite de strontium co-substituée par Zn-Sn a été étudié par Liyanage *et al.* [181]. Les occupations des sites et les propriétés magnétiques de l'hexaferrite de strontium substitué par Al, In et Ga ont été étudiées par Dixit *et al.* [182].

L'objectif de cette partie est d'étudier, en utilisant les calculs de premiers principes, la préférence des sites pour le Sm, Gd et Ho, au sein de l'hexaferrite de strontium de type M, en plus d'étudier les effets de l'incorporation de ces éléments terres rares dans l'hexaferrite de strontium sur ses propriétés structurale, magnétiques et électroniques.

Les présents résultats de calculs sont approuvés par les données expérimentales établis par notre équipe de recherche sur l'étude expérimentale de l'effet du dopage avec le Sm, Gd et Ho sur les propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules d'hexaferrite de strontium de type M [183].

L'hexaferrite de strontium de type M a une structure cristalline hexagonale de magnéto-plumbite qui appartient au groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . La **figure 4.1** montre une maille unitaire de l'hexaferrite de strontium de type M qui contient 64 atomes, c'est à dire deux formules unités. Le magnétisme dans l'hexaferrite de strontium provient des ions  $Fe^{3+}$  occupant cinq sites cristallographiques distincts dans la maille unitaire, à savoir trois sites octaédriques (2a, 12k, et 4f2), un site tétraédrique (4f1), et un site bipyramidal trigonal (2b) tel que représenté par les polyèdres de la **figure 4.1**. L'hexaferrite de strontium est également un matériau ferrimagnétique qui contient 16 ions  $Fe^{3+}$  avec des spins majoritaires (sites 2a, 2b et 12k) et 8 ions  $Fe^{3+}$  avec des spins minoritaires (sites 4f1 et 4f2) comme indiqué par les flèches de la **figure 4.1**.



**Figure 4.1** – Schémas de la structure d’hexaferriite de strontium de type M, avec indication des 5 sites de Fe et leurs orientations de spin.

### 4.3.2 Détails des calculs

Les calculs pour l’optimisation géométrique ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec des pseudo-potentielle de type PAW, mis en œuvre dans le code de la théorie de la fonctionnelle de la densité des ondes planes de Quantum Espresso [134]. Le potentiel d’échange et corrélation a été approximé par l’approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [49]. Un maillage de type Monkhorst-Pack de 5x5x1 et une énergie de coupure de 612 eV ont été utilisés [135]. Les positions atomiques, la forme et le volume des mailles de tous les composés ont été entièrement relaxés à l’aide de l’algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) jusqu’à ce que les forces soient inférieures à 1 mRy/Bohr (Ry : Rydberg). Les paramètres de maille et les positions atomiques obtenues des structure étudiées ont été utilisés pour calculer leurs énergies totales, ainsi que leurs propriétés électroniques et magnétiques, en utilisant le code WIEN2k [109]. L’interaction ion-électron a été décrite à l’aide de la méthode FP-LAPW. Le potentiel d’échange et corrélation a été approximé par l’approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [49].

Un paramètre  $U_{eff}$  a été attribué à Fe ( $U_{eff} = U - J$ ) pour corriger l'erreur d'auto-interaction présente dans la GGA [55]. Le paramètre  $U_{eff}$  a été appliqué aux électrons 3d de Fe dans tous les calculs GGA+U, et les valeurs utilisées pour le paramètre  $U_{eff}$  étaient 3, 4 et 6 eV. Les rayons Muffin Tin (MTR) ont été choisis pour assurer des sphères presque en contact et pour minimiser l'espace interstitiel. On a pris RKmax=6,5. La zone de Brillouin a été échantillonnée avec au moins 1900 k-points/(nombre d'atomes dans la maille unitaire). L'énergie de Fermi a été calculée en utilisant un schéma d'élargissement de la température, avec un paramètre d'élargissement de 0,002 Ry. Le seuil d'énergie entre les états de cœur et ceux de valence a été fixé à -6,81 eV. Les critères de convergence pour l'énergie ont été choisis tels que  $10^{-5}$  Ry. Tous les calculs ont été polarisés en spin en adoptant l'ordre ferrimagnétique des spins de Fe correspondant à l'état fondamental, comme suit :  $[12k(\uparrow), 2a(\uparrow), 2b(\uparrow), 4f_1(\downarrow), 4f_2(\downarrow)]$  ( $\uparrow$  indique un spin haut et  $\downarrow$  indique un spin bas).

L'objectif de cette partie est d'étudier les effets du dopage de l'hexaferrite de strontium de type M avec les éléments de terres rares Sm, Gd et Ho sur ses propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'un point de vue théorique. Pour cela, des calculs de premiers principes ont été effectués sur les différentes configurations de  $SrFe_{12-x}X_xO_{19}$  avec  $x = (0, 0,5)$  et  $X = (Sm, Gd, Ho)$ . Les propriétés magnétiques de l'hexaferrite de strontium peuvent être ajustées en remplaçant les atomes de Fe par d'autres atomes tels que les éléments des terres rares. Sachant que les atomes de Fe occupent cinq sites cristallographiques distincts, à savoir les sites 2a, 2b, 4f1, 4f2 et 12k, la substitution des atomes de Fe par d'autres éléments donne lieu à des configurations énergétiquement distinctes (désignées par  $[X, s]$  avec l'élément X occupant le site s. En premier lieu, on doit déterminer les sites les plus probables à l'occupation des éléments de dopage au sein de la structure de l'hexaferrite, à savoir le Sm, Gd et Ho. Pour cela, on établit une étude de préférence de site. En s'appuyant sur les résultats de cette étude, on calcule les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de ces différentes structures afin d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés susmentionnées de l'hexaferrite de strontium.

### 4.3.3 Etude de préférence des sites pour le Sm, Gd et Ho

Une étude de préférence de site est menée pour les éléments de substitution Sm, Gd et Ho. Cela peut être réalisé en calculant l'énergie de substitution  $E_{sub}[X, s]$  de l'élément X occupant le site s, moyennant l'équation suivante :

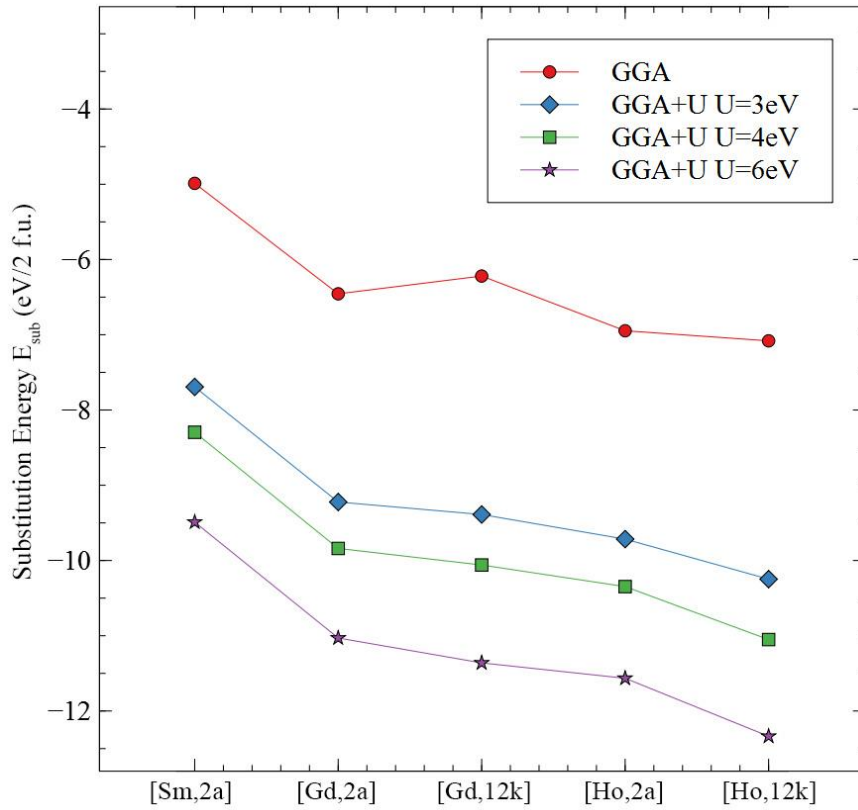
$$E_{sub}[X, s] = E_{SrFeXO}[s] - E_{SrFeO} + E_{Fe} - E_X \quad (5.1)$$

Où  $E_{SrFeXO}[s]$  est l'énergie totale par maille unitaire (64 atomes) de l'hexaferrite de strontium substitué par l'élément  $X$  dans le site  $s$ , tandis que  $E_{SrFeO}$  est l'énergie totale par maille unitaire de l'hexaferrite de Strontium non-dopé.  $E_{Fe}$  et  $E_X$  correspondent respectivement aux énergies totales par atome de Fe et de  $X$  ( $X = Sm, Gd, Ho$ ) dans leur structure la plus stable.

De point de vue expérimentale, Les résultats des travaux de spectroscopie DRX et Raman [183] effectués par notre équipe indiquent que les ions  $Ho^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  et  $Gd^{3+}$  occupent les sites octaédriques 12k et 2a dans l'hexaferrite de strontium. Par conséquent, nous étudions la préférence de ces éléments de terres rares dans les sites octaédriques (2a), (4f2) et (12k), en calculant leur énergie de substitution respective. Nous incluons également le site 4f2 dans cette étude.

Certains calculs qui ont été effectués n'ont pas convergé, notamment les calculs pour l'optimisation de la structure de l'hexaferrite de strontium substitué par le Sm dans les sites 4f2 et 12k, et à la fois Gd et Ho dans le site (4f2). Cela indique que ces configurations sont hautement susceptibles d'être instables, c'est pourquoi elles ont été omises de la présente étude sur les préférences de sites. Par conséquent, les configurations à étudier sont les suivantes :  $[Sm, 2a]$ ,  $[Gd, 2a]$ ,  $[Gd, 12k]$ ,  $[Ho, 2a]$  et  $[Ho, 12k]$ .

La **figure 4.2** montre le graphique correspondant à l'énergie de substitution calculée  $E_{sub}$  de Sm, Gd et Ho dans les sites octaédriques de 2a et 12k, en utilisant les méthodes GGA et GGA+U. On peut voir que la courbe de la méthode GGA ainsi que les 3 courbes de la méthode GGA+U varient de la même manière et ont une allure commune, avec le Sm dans le site 2a ayant l'énergie de substitution la plus élevée, et le Ho dans le site 12k ayant la valeur la plus faible pour  $E_{sub}$ . Le site de substitution le plus stable et le plus favorable sur le plan énergétique correspond à celui pour laquelle l'énergie de substitution est la plus basse. D'après les calculs de la GGA, les configurations allant de la moins stable à la plus stable, sont :  $[Sm, 2a]$ ,  $[Gd, 12k]$ ,  $[Gd, 2a]$ ,  $[Ho, 2a]$ , puis  $[Ho, 12k]$ . Cependant, celles issues des calculs de la GGA+U allant du moins stable au plus stable sont :  $[Sm, 2a]$ ,  $[Gd, 2a]$ ,  $[Gd, 12k]$ ,  $[Ho, 2a]$ , puis  $[Ho, 12k]$ . Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par la méthode GGA+U avec  $U_{eff} = 3, 4$  et  $6$  eV.



**Figure 4.2** – Energies de substitution  $E_{\text{sub}}$  pour les configurations étudiées, calculées par les méthodes GGA et GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = 3, 4$  et  $6$  eV.

En conclusion, d'après les résultats d'énergies de substitution concernant l'étude de préférence de site, il s'avère que le  $\text{Sm}^{3+}$  occupe de préférence le site 2a, tandis que le  $\text{Gd}^{3+}$  et le  $\text{Ho}^{3+}$  occupent tous deux de préférence les sites 12k. Ceci est en très bon accord avec les résultats expérimentaux de spectroscopie Raman et DRX [183].

#### 4.3.4 Propriétés électroniques et magnétiques

Le **tableau 4.1** indique les énergies de substitution calculées  $E_{\text{sub}}[X, s]$  d'éléments  $X = (\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho})$  dans le site  $s$  en eV en utilisant la méthode GGA+U avec  $U = 3$  eV, en plus du moment magnétique total  $M_{\text{tot}}$  de la maille unitaire et des paramètres de maille. On peut voir que la plus grande valeur de  $M_{\text{tot}}$  est pour les configurations [Gd,2a] et [Gd,12k], où l'élément dopant est le Gd, ceci est dû à la grande valeur du moment magnétique du spin de  $\text{Gd}^{3+}$ , calculé à  $6,81 \mu_B$  (**tableau 4.2**). Le volume de la maille augmente d'au moins 2,3 % lors du dopage

avec chacun des éléments des terres rares, ce qui peut s'expliquer par les rayons ioniques des ions  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$ , respectivement de 0,96, 0,94 et 1,04 Å, qui sont plus large par rapport à celui des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . On peut remarquer que les angles de maille restent intacts lors du dopage dans les sites 2a, mais changent légèrement lors du dopage dans les sites 12k. Ces résultats ne sont pas cohérents avec les paramètres expérimentaux de la structure d'hexaferrite de Sr dopé avec les éléments Sm, Gd et Ho [183], pour laquelle le volume de la maille est plus petit que celui du matériau non dopé. En fait, la diminution du volume de maille lors du dopage avec des éléments terres rares peut être expliquée par l'existence d'interactions d'échange entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et les éléments de dopage, qui pourraient surmonter l'effet de la répulsion électrostatique des ions  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$ , ayant des rayons ioniques plus larges. Ces interactions d'échange ne sont pas prises en compte dans les calculs de l'optimisation géométrique, ce qui explique l'augmentation du volume calculé de la maille.

**Tableau 4.1** – Propriétés calculées de l'hexaferrite de strontium non-dopé et dopé  $\text{SrFe}_{12-x}\text{X}_x\text{O}_{19}$  avec  $x=(0, 0,5)$  et  $\text{X}=(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho})$  : Energies de substitution  $E_{\text{sub}}$  des configurations  $[\text{X}, s]$  avec l'élément  $\text{X}$  dans le site  $s$  (en eV) en utilisant la méthode GGA+U ( $U = 3$  eV), la multiplicité  $g$ , le moment magnétique total  $M_{\text{tot}}$  de la maille unitaire contenant 2 formules unité (c'est-à-dire 64 atomes) en  $\mu_B$ , le volume de la maille unitaire  $V$  (en Å<sup>3</sup>), les paramètres de maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  (en degrés °).

| Configuration                   | $E_{\text{sub}}$ (eV) | $g$ | $M_{\text{tot}}$ ( $\mu_B$ ) | $a$ (Å) | $b$ (Å) | $c$ (Å) | $V$ (Å <sup>3</sup> ) | $\alpha$ (°) | $\beta$ (°) | $\gamma$ (°) |
|---------------------------------|-----------------------|-----|------------------------------|---------|---------|---------|-----------------------|--------------|-------------|--------------|
| $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ | ---                   | --- | 40,02                        | 5,8259  | 5,8259  | 22,9161 | 673,59                | 90           | 90          | 120          |
| [Sm, 2a]                        | -7,693                | 2   | 40,00                        | 5,8533  | 5,8533  | 23,3461 | 692,71                | 90           | 90          | 120          |
| [Gd, 2a]                        | -9,223                | 2   | 41,99                        | 5,8529  | 5,8529  | 23,3077 | 691,47                | 90           | 90          | 120          |
| [Gd, 12k]                       | -9,389                | 12  | 42,00                        | 5,8579  | 5,9126  | 23,1089 | 695,27                | 90,19        | 90          | 119,69       |
| [Ho, 2a]                        | -9,716                | 2   | 31,01                        | 5,8521  | 5,8521  | 23,2607 | 689,89                | 90           | 90          | 120          |
| [Ho, 12k]                       | -10,248               | 12  | 38,96                        | 5,8596  | 5,9034  | 23,0936 | 693,51                | 90,19        | 90          | 119,75       |

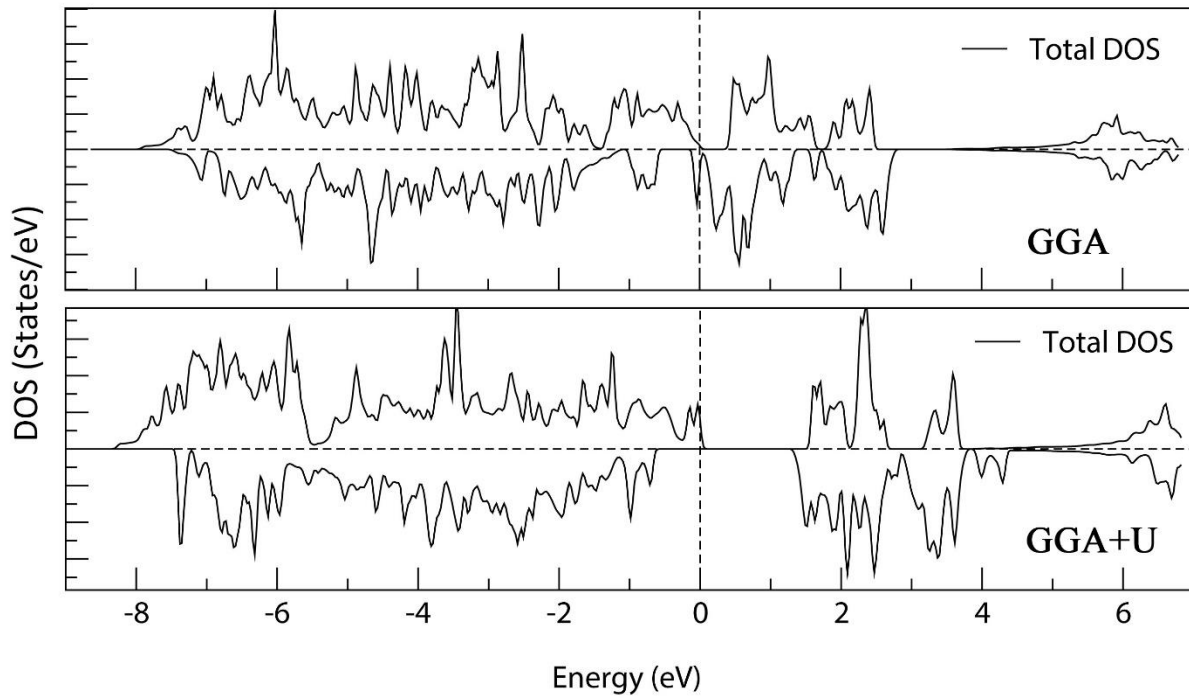
**Tableau 4.2** – Propriétés calculées de l'hexaferrite de strontium non-dopé et dopé  $\text{SrFe}_{12-x}\text{X}_x\text{O}_{19}$  avec  $x=(0, 0,5)$  et  $\text{X}=(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho})$  : moments magnétique de spin des sphères LAPW de Fe  $M(\text{Fe})$  dans les sites 2a, 2b, 4f1, 4f2 et 12k en  $\mu_B$ , moments magnétique de spin des éléments dopants  $M(\text{X})$  avec  $\text{X}=(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho})$  dans les sites 2a et 12k en  $\mu_B$ , le moment magnétique total  $M_{\text{tot}}$  de la maille unitaire contenant 2 formules unités (c'est-à-dire 64 atomes) en  $\mu_B$ .

| $M(\text{Fe})(\mu_B)$ dans :                      |      |      |       |       |      | $M(\text{X})(\mu_B)$ X=Sm,<br>Gd, Ho dans : |      | $M_{\text{tot}} (\mu_B)$ |
|---------------------------------------------------|------|------|-------|-------|------|---------------------------------------------|------|--------------------------|
| Configuration                                     | 2a   | 2b   | 4f1   | 4f2   | 12k  | 2a                                          | 12k  |                          |
| <b><math>\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}</math></b> | 3,93 | 3,83 | -3,83 | -3,91 | 3,98 | ---                                         | ---  | 40,02                    |
| <b>[Sm, 2a]</b>                                   | 3,98 | 3,84 | -3,80 | -3,85 | 3,96 | 4,89                                        | ---  | 40,00                    |
| <b>[Gd, 2a]</b>                                   | 3,98 | 3,85 | -3,81 | -3,86 | 3,96 | 6,81                                        | ---  | 41,99                    |
| <b>[Gd, 12k]</b>                                  | 3,97 | 3,85 | -3,81 | -3,87 | 3,96 | ---                                         | 6,81 | 42                       |
| <b>[Ho, 2a]</b>                                   | 3,98 | 3,85 | -3,81 | -3,86 | 3,96 | 3,8                                         | ---  | 38,98                    |
| <b>[Ho, 12k]</b>                                  | 3,98 | 3,85 | -3,81 | -3,87 | 3,96 | ---                                         | 3,9  | 38,96                    |

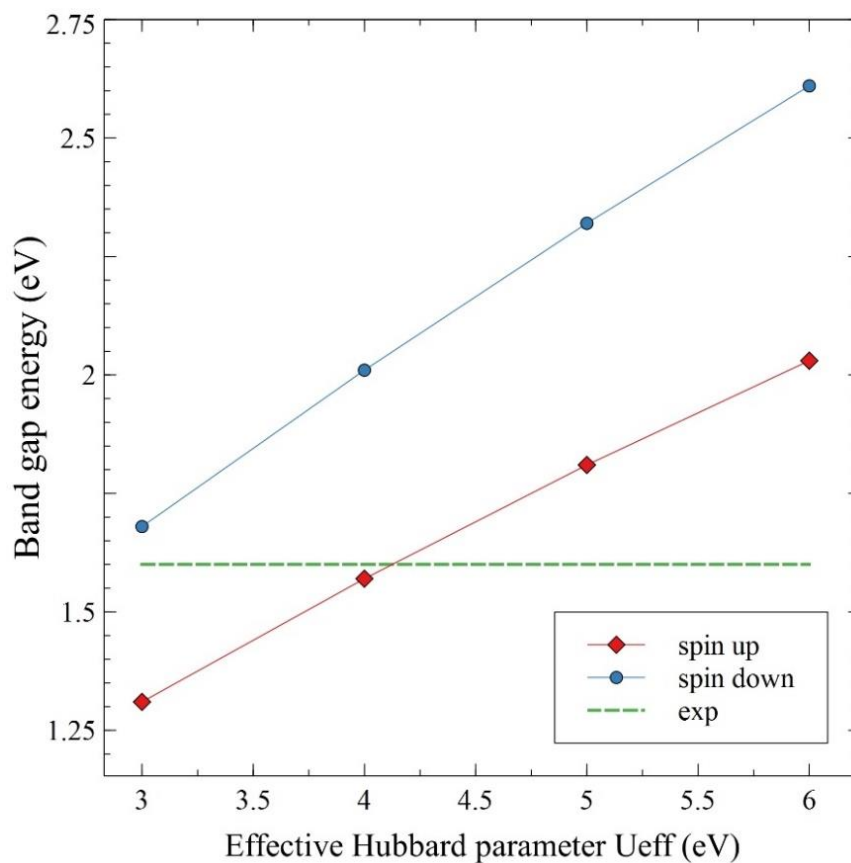
Le problème de la largeur des bandes interdites (gap) fait partie des questions relatives à l'approximation GGA. Les largeurs de gap des semi-conducteurs calculées à partir de la GGA sont systématiquement sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales [184]. Une façon de résoudre le problème est d'introduire dans l'Hamiltonien de Hohenberg-Kohn-Sham un terme effectif d'interaction de Coulomb, appelé paramètre de Hubbard effectif  $U_{\text{eff}}$ . Cette méthode GGA+U corrige l'erreur d'auto-interaction présente dans l'approximation GGA, et la bande interdite n'est plus sous-estimée. La **figure 4.3** montre la densité d'états de l'hexaferrite de strontium de type M  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  calculée en utilisant la méthode GGA et la méthode GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = 4$  eV. L'énergie de Fermi est fixée à zéro. On peut voir que la méthode GGA donne lieu à un comportement métallique de la structure. La largeur de la bande interdite est clairement sous-estimée avec la méthode GGA. D'autre part, la méthode GGA+U produit une structure électronique correspondant à un semi-conducteur, comme cela a été démontré expérimentalement dans des travaux précédents [185].

La **figure 4.4** montre les valeurs calculées des largeurs de la bande interdite de l'hexaferrite de strontium de type M  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  en utilisant la méthode GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = (3, 4, 5 \text{ et } 6 \text{ eV})$ ,

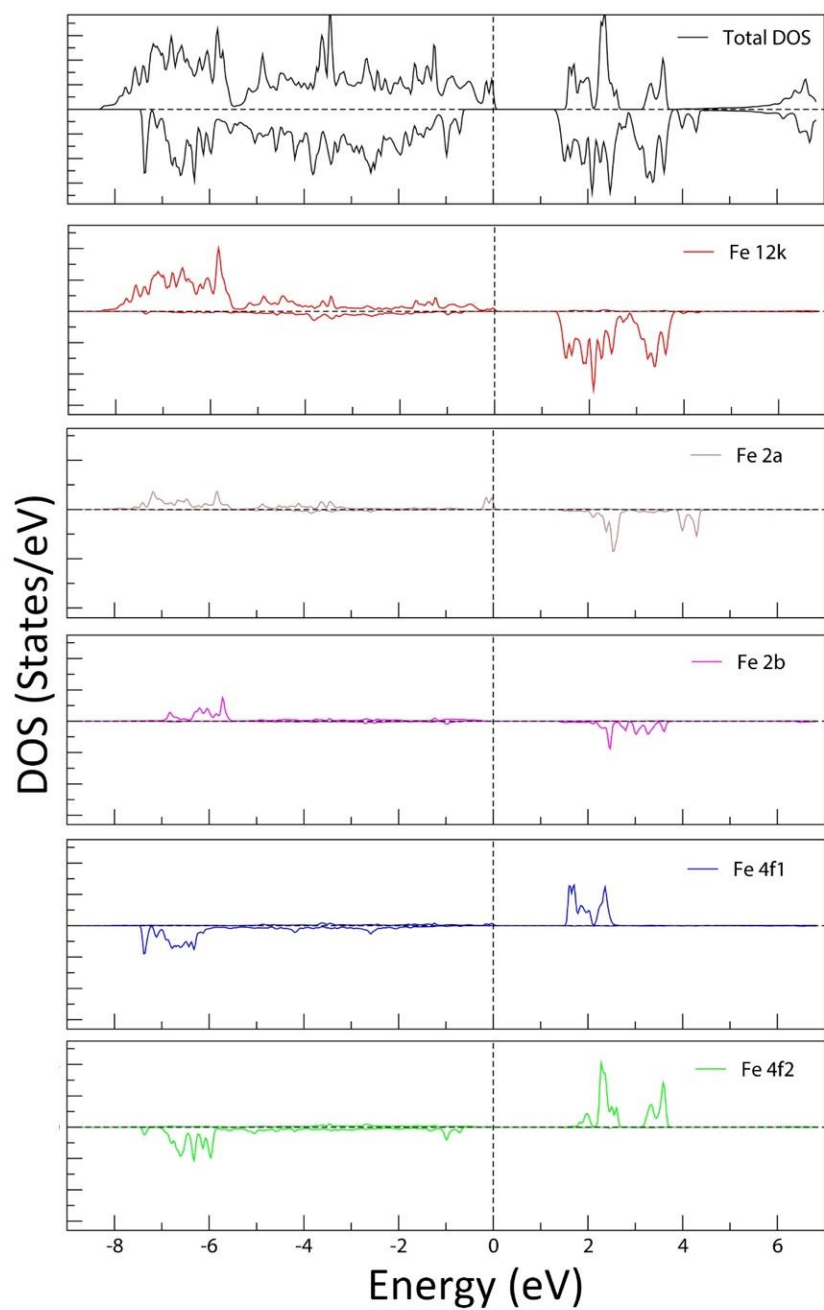
comparées à la valeur expérimentale correspondante aux mesures optiques [183]. On peut voir sur les graphiques que les deux courbes sont à peu près linéaires. La méthode GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = 4$  eV donne une valeur d'énergie de gap de 1,57 eV (correspondant au canal de spin majoritaire, c'est-à-dire le canal de spin up) qui est en bon accord avec la bande interdite optique expérimentale de 1,60 eV [183]. La méthode GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = 4$  eV a été utilisée pour calculer la densité d'état totale (DOS) et partielle (PDOS) des sphères LAPW de Fe dans l'hexaferrite de strontium  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (**figure 4.5**) ainsi que pour calculer le DOS et le PDOS des sphères LAPW de Sm, Gd et Ho des structures  $\text{SrFe}_{11.5}\text{X}_{0.5}\text{O}_{19}$  avec  $\text{X}=(\text{Sm}, \text{Gd} \text{ et } \text{Ho})$ , respectivement (**figure 4.6**).



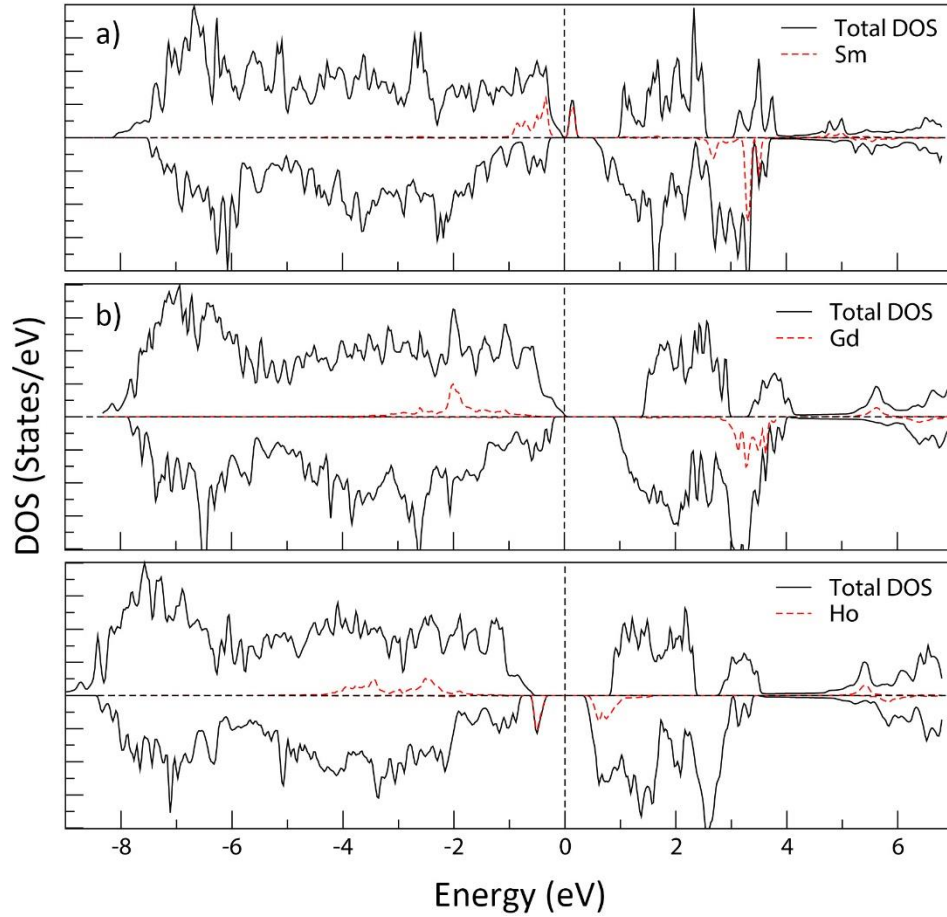
**Figure 4.3** – Densité d'états (DOS) de l'hexaferrite de strontium de type M  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  calculée par la méthode GGA (en haut) ; et la méthode GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = 4$  eV (en bas).



**Figure 4.4** – Largeurs de bandes interdites de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  non-dopé calculées par la méthode GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = (3, 4, 5 \text{ et } 6 \text{ eV})$  ; la ligne verte en pointillé représente la largeur de la bande interdite expérimentale provenant des mesures de l'UV-vis [183].



**Figure 4.5** – Densité d'états totale et partielle des sphères LAPW de Fe dans les sites 12k, 2a, 2b, 4f1 et 4f2) de l'hexaferrite de strontium de type M  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  calculée en utilisant la méthode GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$ .



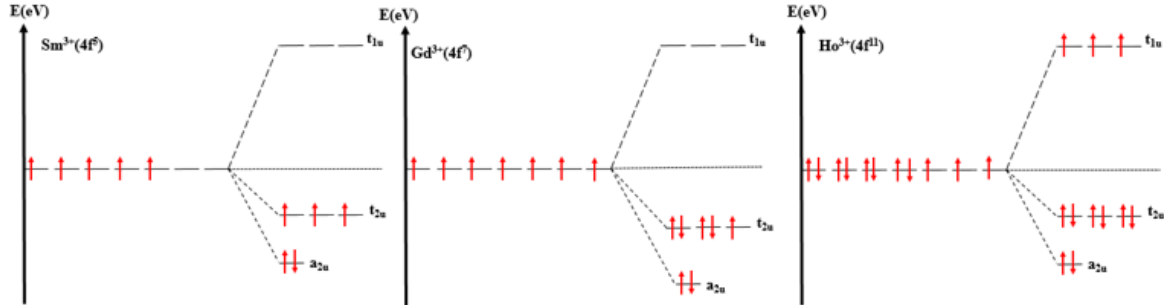
**Figure 4.6** – Densité d'états totale et partielle des sphères LAPW de Sm, Gd et Ho de : a)  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_{19}$  ; b)  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_{19}$  et c)  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Ho}_{0.5}\text{O}_{19}$  ; en utilisant la méthode GGA+U avec  $U_{\text{eff}} = 4$  eV.

Dans la **figure 4.5**, les PDOS des sphères LAPW de Fe montrent des bandes occupées Fe-3d se trouvant à des niveaux bas en énergie, se situant en moyenne à -7,5 eV du niveau de Fermi. Les bandes 3d vacantes commencent du bas de la bande de valence et s'étendent jusqu'à environ 4,5 eV au-dessus du niveau d'énergie de Fermi. On peut voir que le PDOS de Fe dans les sites octaédriques (12k, 2a et 4f2) est caractéristique de la configuration électronique  $t_{2g}^3 e_g^2$  de  $\text{Fe}^{3+}$  à l'état haut spin hexacoordonné (occupant un site octaédrique). La séparation des niveaux vacants  $t_{2g}$  et  $e_g$  est clairement observée. En outre, on peut montrer que le PDOS du Fe tétracoordonné dans le site 4f1 est caractéristique de la configuration électronique  $e^2 t_{2g}^3$  des ions  $\text{Fe}^{3+}$  tétracoordonné à l'état haut spin. Les bandes occupées de Fe-3d dans les sites 4f1 et 4f2 sont assez similaires, néanmoins, les bandes vacantes de Fe-3d dans le site tétraédrique 4f1 sont

plus étroites que celles de Fe dans les sites octaédriques, reflétant une plus petite séparation des niveaux, comme prédite par la théorie du champ cristallin ionique.

La **figure 4.6** montre le DOS et PDOS des sphères LAPW de Sm, Gd et Ho de la structure  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_{19}$  (Sm dans le site 2a),  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Gd}_{0.5}\text{O}_{19}$  (Gd dans le site 12k) and  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Ho}_{0.5}\text{O}_{19}$  (Ho dans le site 12k) en utilisant la méthode GGA+U ( $U_{\text{eff}} = 4$  eV). On observe que la structure électronique de l'hexaferrite de strontium est affectée, en particulier l'énergie de gap, lors du dopage avec l'un des trois éléments. Les PDOS de Sm et Gd s'étendant de -4 eV à 6 eV (par rapport au niveau de Fermi) sont pour la plupart des états 4f.

La densité des états de  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_{19}$  où les ions  $\text{Sm}^{3+}$  occupent le site 2a montre la création de bandes occupées s'étendant de -1 eV à -0,3 eV. D'autres bandes vacantes sont créées près de l'énergie de Fermi, et d'autres à des énergies supérieures. Ceci est caractéristique de la configuration électronique  $A_{2u}^1 T_{2u}^3 T_{1u}^1$  de  $\text{Sm}^{3+}$  hexacoordonné (**figure 4.7(a)**). La largeur de la bande interdite est donc considérablement réduite.



**Figure 4.7** – Schéma de configuration électronique de : (a)  $\text{Sm}^{3+}$  ; (b)  $\text{Gd}^{3+}$  ; (c)  $\text{Ho}^{3+}$  dans le champ octaédrique.

La densité des états de  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Ho}_{0.5}\text{O}_{19}$  où les ions  $\text{Gd}^{3+}$  occupent le site 12k montre la création de bandes occupées de Gd 4f, s'étendant de -3,5 eV à -0,5 eV, où la largeur de la bande interdite est faiblement affectée. Ces bandes correspondent à la configuration électronique  $A_{2u}^1 T_{2u}^3 T_{1u}^3$  de  $\text{Gd}^{3+}$  hexacoordonnée (**figure 4.7(b)**).

D'autre part, le DOS de  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Ho}_{0.5}\text{O}_{19}$  où  $\text{Ho}^{3+}$  occupe le site 12k montre une création de bandes occupées à faible énergie dans le canal de spin majoritaire s'étendant de -4.4 eV à -1.9 eV, en plus d'une bande étroite dans le canal de spin minoritaire, réduisant la largeur de la bande interdite à 1.01 eV. Ces bandes sont caractéristiques de la configuration électronique  $A_{2g}^2 T_{2g}^5 T_{1g}^3$  de  $\text{Ho}^{3+}$  hexacoordonné (**figure 4.7(c)**). Cette étude suggère que la bande interdite serait réduite en cas de dopage avec des ions  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$ . Cependant, comme on l'a vu précédemment, l'énergie de gap expérimentale [183] n'est pas affectée en cas de dopage, elle est mesurée à 1,60 eV pour l'hexaferrite non dopé et à 1,62 eV pour l'hexaferrite dopé avec le Sm, Gd et Ho.

### 4.3.5 Conclusion

En conclusion, des calculs de premiers principes sont effectués sur  $\text{SrFe}_{12-x}\text{X}_x\text{O}_{19}$  avec  $x=(0, 0,5)$  et  $\text{X}=(\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho})$  pour étudier les effets du dopage de l'hexaferrite de Strontium de type M avec les éléments de terres rares Sm, Gd et Ho sur ses propriétés structurales, électroniques et magnétiques. L'étude des préférences de site révèle que les ions  $\text{Sm}^{3+}$  préfère occuper le site 2a, tandis que les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  occupent tous deux de préférence les sites 12k, ce qui est en très bon accord avec les résultats expérimentaux de spectroscopie DRX et Raman [183]. La méthode GGA+U donne lieu à un comportement semi-conducteur pour la structure dopée et non-dopée de l'hexaferrite de strontium.

## 4.4 Etude des ferrites spinelles $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ dopés avec Sm et Gd : $[\text{Zn}_{(1-\delta)}\text{Fe}_\delta]_A[\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{(2-2x-\delta)}(\text{SmGd})_x]_B\text{O}_4$

### 4.4.1 Introduction

Les ferrites de structure spinelle sont des oxydes de métaux de transition ternaires qui sont représentés par la formule chimique générale  $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , où M désigne des cations métalliques divalents ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \dots$  etc.). Les ferrites les plus intéressants pour les applications sont complexes et M représente alors une association de cations divalents, tels que  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+} \dots$  etc., mais également des combinaisons de cations monovalents ( $\text{Li}^+$ ), trivalents ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) voire tétravalents ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) pourvu que leurs rayons ioniques soient compatibles avec le volume des sites interstitiels disponibles (sites tétraédriques ou octaédriques) et que l'électroneutralité soit respectée. La structure spinelle dérive de celle du minéral : le spinelle naturel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . En remplaçant l'atome d'Al trivalent par  $\text{Fe}^{3+}$  et l'atome de Mg par d'autres ions métalliques M, on obtient des ferrites. Dans les ferrites de structure spinelle, les anions sont disposés dans un réseau cubique et les cations M et Fe occupent deux sites cristallographiques différents, à savoir les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) [186]. La maille unitaire cubique est constituée de 56 atomes, 32 anions d'oxygène et 24 cations, dont 8 occupent des sites tétraédriques et les 16 autres des sites octaédriques. Bien que les charges de M et Fe dans la structure  $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  pour  $x = 1$  soient respectivement de +2 et +3, d'autres combinaisons sont également possibles. Le type et la répartition des cations métalliques divalents régissent la structure finale des ferrites et dictent leur chimie. Les principaux facteurs régissant la préférence des cations individuels pour les deux sites cristallographiques sont les rayons ioniques et la chimie de coordination des ions. Par exemple,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  occupent préférentiellement les sites tétraédriques, tandis que  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  ont une forte préférence pour les sites octaédriques. Lorsque les sites tétraédriques sont occupés par l'ion métallique divalent  $\text{M}^{2+}$  et les sites octaédriques par  $\text{Fe}^{3+}$ , les ferrites résultantes sont appelées spinelles normales (par exemple  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ). En revanche, si les cations  $\text{Fe}^{3+}$  occupent entièrement les sites tétraédriques et que les sites octaédriques sont occupés de manière égale par  $\text{M}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , cela conduit à des spinelles inverses ; des exemples de ces classes comprennent, sans s'y limiter,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , et  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Cependant, il existe un certain degré d'inversion dans la plupart des ferrites qui est déterminé par la fraction des ions  $\text{M}^{2+}$  dans les sites octaédriques. Ainsi, en général, les ferrites spinelles peuvent être représentés par  $[\text{M}_{(1-\delta)}\text{Fe}_\delta]_A[\text{M}_\delta\text{Fe}_{(2-\delta)}]_B\text{O}_4$ , où les indices A et B indiquent respectivement les sites tétraédriques et

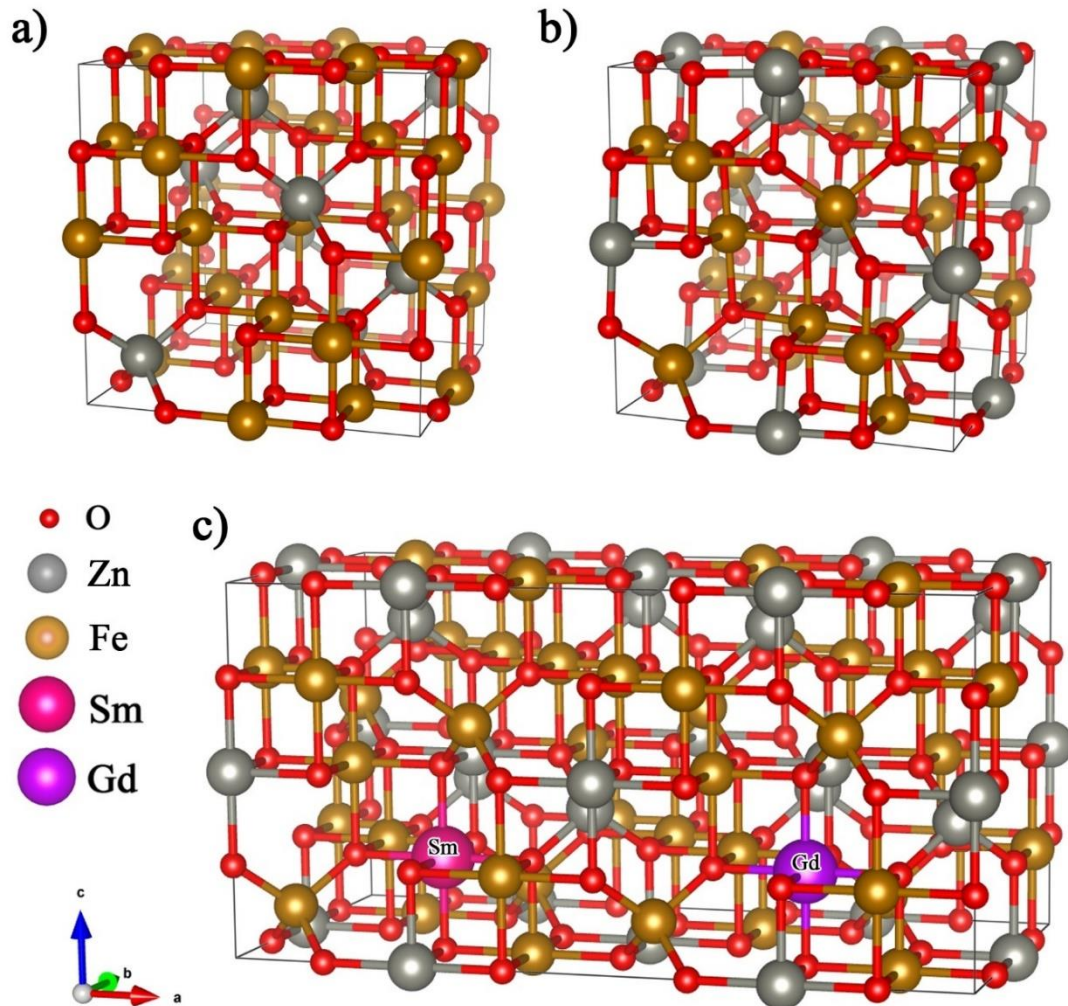
octaédriques, et  $\delta$  correspond au degré d'inversion ( $0 \leq \delta \leq 1$ ). Des structures spinelles mixtes existent pour les ferrites de Mn et les ferrites de Mn-Zn. Certaines ferrites spinelles, telles que  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , sont également connues pour former des phases orthorhombiques. D'autres ferrites, telles que  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , forment des solides cristallins avec des mailles unitaires cubiques ou tétraogonales selon les conditions de synthèse [187].

La ferrite de zinc à structure spinelle  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a été largement étudiée en raison de ses hautes performances électromagnétiques, de son excellente stabilité chimique, de sa dureté mécanique, de sa faible coercivité et de sa magnétisation à saturation modérée [188]. Afin de modifier ses propriétés magnétiques, les ions de terres rares sont utilisés pour préparer des ferrites de zinc magnétiques dopées [189]. Pour des applications dans les antennes compacte 5G, les ferrites de Zn-Mg sont utilisées comme matériau de substrat pour cette nouvelle génération d'antennes. En outre, des nanoferrites de Zn-Mg, Zn-Mn et de Mg dopé avec des éléments terres rares tels que le Sm et le Gd ont donné de très bonnes performances dans le design des antennes 5G compactes [190]. En effet, ce matériau a fait l'objet de multiples travaux expérimentaux complétés par des études *ab initio* [191], [192]. Cependant, à notre connaissance, peu de travaux dans la littérature ont traité la question de la distribution cationique de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et sur l'effet du dopage avec le Sm et le Gd sur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques. À cet égard, nous effectuons des calculs de premiers principes sur la structure spinelle normale  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , spinelle mixte  $[\text{Zn}_{(1-\delta)}\text{Fe}_\delta]_A [\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{(2-\delta)}]_B \text{O}_4$  et spinelle mixte co-dopée avec les éléments Sm et Gd  $[\text{Zn}_{(1-\delta)}\text{Fe}_\delta]_A [\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{(2-2x-\delta)}(\text{SmGd})_x]_B \text{O}_4$ , et ce, afin de déterminer la configuration de spin à l'état fondamental de la structure spinelle mixte non dopé et dopé, en plus d'obtenir un meilleur aperçu, d'un point de vue théorique, sur l'effet du co-dopage avec Sm et Gd dans la structure spinelle de ferrite de zinc sur ses propriétés structurales, magnétiques et électroniques.

Les présents résultats de calculs sont en très bon accord avec les données expérimentales établis par notre équipe de recherche. L'étude expérimentale sur l'effet du dopage avec le Sm et Gd sur la structure, la morphologie, la solubilité et les propriétés magnétiques de nanoparticules de ferrites de Zn est en cours de soumission [193].

Dans les sous-sections suivantes, nous étudions les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des structures : (1) spinelle normale  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (comme dans le matériau massif) ; (2) spinelle mixte  $[\text{Zn}_{(1-\delta)}\text{Fe}_\delta]_A [\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{(2-\delta)}]_B \text{O}_4$  (comme dans le nanomatériau) et (3)

spinelle mixte co-dopé avec Sm et Gd  $[Zn_{(1-\delta)}Fe_{\delta}]_A [Zn_{\delta}Fe_{(2-2x-\delta)}(SmGd)_x]_B O_4$ . Les structures correspondantes sont représentées sur la **figure 4.8**.



**Figure 4.8** – Schémas des structures de : a) maille unitaire de la structure spinelle normale  $ZnFe_2O_4$  ; b) maille unitaire de la structure spinelle mixte avec  $\delta = 0,5$  ; c) super-maille 2x1x1 de la structure spinelle mixte dopé avec Sm et Gd. On considère la symétrie du groupe ponctuelle  $\bar{3}m$  est pris à l'origine.

#### 4.4.2 Détails des calculs

La maille élémentaire contient 56 atomes, soit 8 formules unité par maille. Une maille primitive de 56 atomes a été construite pour étudier les différents arrangements de spin magnétique de la structure spinelle normale et de la structure spinelle mixte. En outre, une super-maille (2x1x1) de 112 atomes a été construite afin d'étudier les effets du dopage de la structure spinelle mixte  $[Zn_{(1-\delta)}Fe_{\delta}]_A [Zn_{\delta}Fe_{(2-\delta)}]_B O_4$  avec des éléments Sm et Gd, en remplaçant deux atomes de Fe des site octaédriques par un atome de Sm et un atome de Gd. La formule unité correspondante pour cette super-maille est  $ZnFe_{1.875}(SmGd)_{0.0625}O_2$ .

Les calculs pour l'optimisation structurale ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec des pseudo-potentielle de type PAW, mis en œuvre dans le code de la théorie de la fonctionnelle de la densité des ondes planes de Quantum Espresso [134]. Le potentiel d'échange et corrélation a été approximé par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [49]. Un maillage de type Monkhorst-Pack de 4x4x4 et une énergie de coupure de 612 eV ont été utilisés [135]. Les positions atomiques, la forme et le volume des mailles de tous les composés ont été entièrement relaxés à l'aide de l'algorithme Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [74] jusqu'à ce que les forces soient inférieures à 1 mRy/Bohr (Ry : Rydberg).

Les paramètres de maille et les positions atomiques obtenues des structure étudiées ont été utilisés pour calculer leurs énergies totales, ainsi que leurs structures électroniques, en utilisant le code WIEN2k [109]. L'interaction ion électron a été décrite avec la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linear Augmented Plane Wave). Pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé la méthode d'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [49]. Des paramètres  $U_{eff}$  ( $U_{eff} = U - J$ ) a été attribué aux électrons 3d de Zn et Fe et aux électrons 4f de Sm et Gd pour corriger l'erreur d'auto-interaction présente dans la GGA [52], [55]. La valeur de  $U_{eff}$  pour Zn et Fe a été adapté de telle sorte à ce que l'énergie de gap calculée en utilisant cette valeur corresponde au mieux à celle de l'expérience pour la structure spinelle massive  $ZnFe_2O_4$ ,  $U_{eff}$  s'est avérée être d'une valeur de 4,5 eV. Avec ce paramètre, l'énergie de gap calculée pour la structure spinelle massive  $ZnFe_2O_4$  est de 1,96 eV, ce qui correspond à la valeur expérimentale de 1,9 eV pour la structure spinelle massive  $ZnFe_2O_4$  [194]. Par conséquent, la valeur de  $U_{eff} = 4,5$  eV pour les électrons 3d de Zn et Fe a été utilisée pour tous les calculs de GGA+U. Les électrons 4f de Sm et Gd sont suffisamment

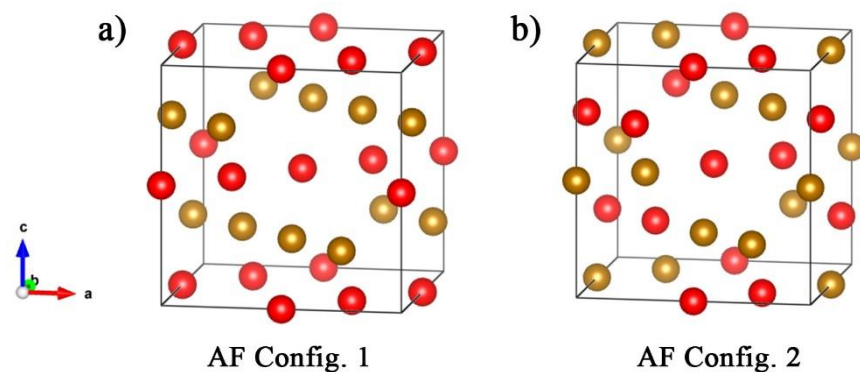
localisés pour former des états de multiplets de type atomique et l'utilisation de la méthode GGA+U est appropriée pour traiter ces électrons [164]. Par conséquent, une valeur de  $U_{\text{eff}} = 1,5$  eV a été attribué aux électrons  $4f$  de Sm et Gd. En effet, l'utilisation d'une valeur  $U_{\text{eff}}$  de 1,5 eV a donné lieu à une structure électronique conforme à l'expérience pour la structure anatase  $\text{TiO}_2$  co-dopée avec Sm et Gd dans la littérature [195]. Les rayons Muffin Tin (MTR) ont été choisis pour assurer des sphères presque en contact et pour minimiser l'espace interstitiel. On a pris  $RK_{\text{max}} = 6,5$ . La zone de Brillouin a été échantillonnée avec au moins 2800 k-points/(nombre d'atomes dans la maille) pour la maille unitaire (56 atomes) de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et au moins 1600 kpoints/(nombre d'atomes dans la maille) pour la super-maille (112 atomes) de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  co-dopé avec Sm-Gd. Le seuil d'énergie entre les états du noyau et ceux de valence a été fixé à -9,5 eV. Les critères de convergence pour l'énergie ont été choisis pour être de  $10^{-5}$  Ry. Tous les calculs ont été polarisés en spin en utilisant des configurations de spin multiples, qui sont détaillées dans les parties suivantes.

#### 4.4.3 Propriétés structurales et magnétiques

##### a. Structure spinelle normale $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

A l'état massif, le composé ferrite de zinc adopte la structure spinelle normale, c'est-à-dire, pour la formule suivante :  $[\text{Zn}_{(1-\delta)}\text{Fe}_\delta]_A [\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{(2-\delta)}]_B \text{O}_4$ , le degré d'inversion  $\delta$  prend la valeur de zéro. Dans ce cas, tous les atomes de Fe occupent le site octaédrique 16c (noté B) et tous les atomes de Zn occupent le site tétraédrique 8a (noté A).

À notre connaissance, la configuration du spin antiferromagnétique du  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  reste à déterminer expérimentalement. Néanmoins, une structure de spin complexe a été trouvée dans des échantillons propres, à savoir un ordre à courte portée observable se produisant à 10 T<sub>N</sub> (Température de Néel) [196]. De plus, de nombreuses études *ab initio* ont été réalisées pour évaluer la configuration de spin à l'état fondamental du  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  massif [191], [192]. À cet égard, nous étudions diverses configurations de spin en comparant leurs énergies relatives. Ces cas comprennent un ordre ferromagnétique et deux ordres antiferromagnétiques (AF) (AF Config. 1 et AF Config. 2) ; qui sont représentés sur la **figure 5.9**. Les différentes couleurs impliquent des spins opposés pour les ions Fe. Par commodité, nous considérons que les sphères rouge et dorée correspondent respectivement à l'état spin up et l'état spin down du Fe.



**Figure 4.9** Schémas des configurations de spin des ions Fe dans la maille, deux ions Fe de couleur différente reflètent des spins opposés ; a) AF Config. 1 : couches xy ; b) AF Config. 2 : couples de spins parallèles.

Les calculs d'énergie sont effectués sur plusieurs cas avec différentes configurations de spin afin de déterminer la configuration magnétique de spin la plus stable. Sur les trois cas figurant dans le **tableau 4.3**, la configuration la plus stable est la configuration « AF Config 2 » qui se présente sous la forme de couples alternés de spins parallèles dans la même couche de Fe dans les plans xy. Le même résultat a été trouvé par Quintero *et al.* [191] à partir de calculs *ab initio*.

**Tableau 4.3** – Energies calculées des cas avec différentes configurations de spin : Ferromagnétique, AF Config. 1 et AF Config. 2 (AF : antiferromagnétique ; f.u : formule unité).

| configuration   | Energie totale<br>(Ry/f.u) | Energy relative<br>(Ry/f.u) | Energy relative<br>(meV/f.u) |
|-----------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Ferromagnétique | -9285,508401               | 0                           | 0                            |
| AF Config. 1    | -9285,525319               | -0,0169                     | -230,19                      |
| AF Config. 2    | -9285,527536               | -0,01913                    | -260,35                      |

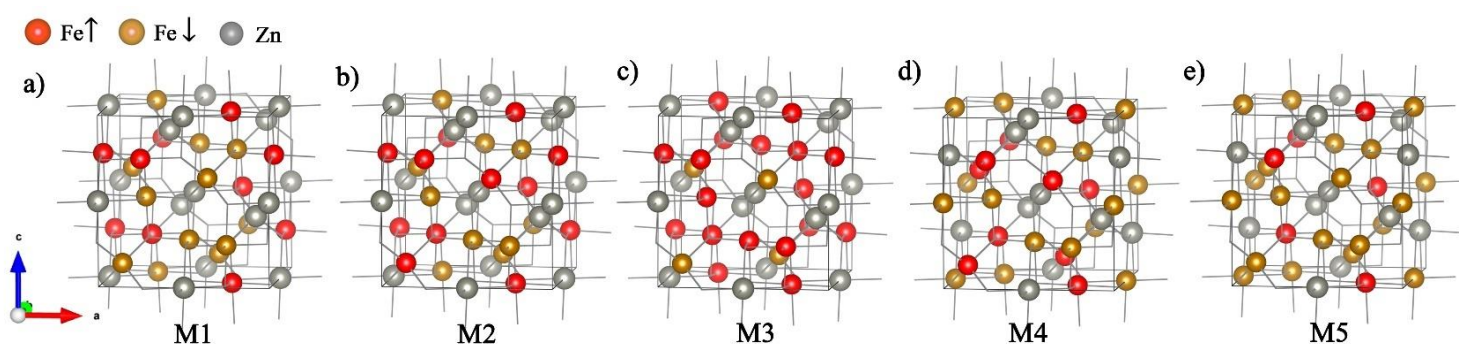
La structure relaxée utilisant la configuration de spin AF Config. 2 donne lieu à une valeur de paramètre de maille de  $a = 8,4862 \text{ \AA}$  et une valeur du paramètre de position de l'oxygène de  $u = 0,3857$ , ce qui est très proche des valeurs expérimentales de la structure spinelle massive de  $a = 8,4599 \text{ \AA}$  et  $u = 0,3845$ . Les deux paramètres calculés présentent un faible écart de 0,3 %

(**tableau 5.4**). En revanche, Singh et ses collaborateurs [197] ont calculé une valeur de  $a = 8,535$  Å avec un paramètre  $u = 0,3845$  fixe, en utilisant la méthode GGA. L'écart correspondant était de 0,9 %.

#### **b. Structure spinelle mixte : $[Zn_{(1-\delta)}Fe_{\delta}]_A[Zn_{\delta}Fe_{(2-\delta)}]_BO_4$**

Comme nous l'avons déjà mentionné, la structure à l'état massif était dans la plupart des cas associée à une structure spinelle normale dans la littérature. Cependant, lorsque la taille des cristaux de ferrite est réduite à l'échelle nanométrique, la disposition des atomes de Zn et de Fe dans les sites tétraédriques et octaédriques change, donnant naissance à une structure spinelle mixte ( $0 < \delta < 1$ ) ou inversé ( $\delta = 1$ ) [192]. La distribution cationique peut être décrite à l'aide de la formule chimique :  $[Zn_{(1-\delta)}Fe_{\delta}]_A[Zn_{\delta}Fe_{(2-\delta)}]_BO_4$  où «  $\delta$  » est le degré d'inversion. Il a été démontré que «  $\delta$  » dépend des conditions de synthèse [191], et puisque la configuration de spin du composé dépend fortement de la distribution cationique (c'est-à-dire «  $\delta$  »), ses propriétés électroniques et magnétiques peuvent être ajustées en sélectionnant la voie de synthèse. Dans une étude [193] établie par notre équipe de recherche, le degré d'inversion «  $\delta$  » a été déterminé en utilisant un modèle mathématique couplé avec des données de spectroscopie DRX. Ils ont trouvé pour un échantillon de nanoparticules de ferrite de zinc co-dopé avec Sm et Gd, un degré d'inversion de  $\delta = 0,43$ . Par conséquent, nous avons utilisé une valeur proche de  $\delta = 0,5$  dans les calculs de la structure spinelle mixte, ce qui donne la formule unitaire suivante :  $[Zn_{0,5}Fe_{0,5}]_A[Zn_{0,5}Fe_{1,5}]_BO_4$  et sa formule par maille correspondante :  $[Zn_4Fe_4]_A[Zn_4Fe_{12}]_BO_4$ . Pour évaluer la configuration locale de spin des atomes de Fe dans la structure étudiée, nous avons effectué des calculs en considérant plusieurs configurations de spin, dont une configuration ferromagnétique et cinq autres arrangements de spin antiferromagnétiques et ferrimagnétiques. Pour ce faire, nous avons déterminé quelle configuration minimise l'énergie du système et, en même temps, donne lieu à des propriétés qui corroborent le mieux les données expérimentales. Les schémas des configurations de spin étudiées (M1-M5) sont présentés dans la **figure 4.10**, qui sont construites à partir d'une maille primitive de 56 atomes. Pour mieux décrire ces configurations de spin, nous considérons que la maille unitaire est constituée de quatre couches de Fe dans les plans xy, numérotées de bas en haut. Les configurations M1 et M2 (**figure 4.10(a,b)**) sont dérivées de la configuration de spin la plus stable (AF Config. 2) de la structure spinelle normale, où chacun des quatre ions de Zn du site A remplace un ion Fe de spin up et un ion Fe de spin down dans chacune des première et troisième couche de Fe, c'est-à-dire dans des couches non consécutives. La différence entre

M1 et M2 c'est que dans la configuration M1, les quatre ions Fe déplacés vers le site A ont un spin up alors que dans la configuration M2, les deux ions Fe de chaque couche ont des spins opposés. La configuration M3 (**figure 5.10(c)**) consiste en un arrangement ferrimagnétique dans lequel les ions Fe du site A et du site B ont des spins opposés. Dans les configurations M4 et M5 (**figure 5.10(d,e)**), la configuration AF. 2 est également adoptée, mais les quatre ions Zn remplacent maintenant un ion Fe de chacune des quatre couches successives. Les quatre ions Fe dans le site A ont des spin up dans la configuration M4 et des spin down dans la configuration M5.



**Figure 4.10** – Schémas des configurations de spin étudiées (M1-M5) de la structure spinelle mixte  $[Zn_{0.5}Fe_{0.5}]_A [Zn_{0.5}Fe_{1.5}]_B O_4$  où les sphères rouges et dorées représentent respectivement Fe de spin up et le spin down, tandis que les sphères grises et rouges représentent respectivement les ions Zn et O.

La super-maille de la structure spinelle mixte  $[Zn_4Fe_4]_A [Zn_4Fe_{12}]_B O_4$  a été relaxée en tenant compte de ces cinq configurations de spin (M1-M5) et les paramètres de maille et de position de l'oxygène qui en résultent sont résumés dans le **tableau 4.5**. La configuration M3 donne lieu à un paramètre de maille qui est la plus proche de la valeur expérimentale, avec une faible erreur de 0,09%, ce qui signifie que l'arrangement ferrimagnétique est plus susceptible d'être l'arrangement de spin dans le cas réel pour une structure spinelle mixte avec une valeur de " $\delta$ " proche de 0,5.

**Tableau 4.4** – Valeurs calculés de paramètre de maille "a", de paramètre de position de l'oxygène "u( $\bar{4}3m$ )" et de volume de maille "V" de  $ZnFe_2O_4$  en considérant les différentes configurations étudiées comparées aux valeurs *ab initio* et expérimentales de la littérature

| Structure                                                         | Configuration                | a (Å)  | Erreur (%) | u( $\bar{4}3m$ ) | V (Å <sup>3</sup> ) |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------|------------|------------------|---------------------|
| Spinelle normale<br><b><math>ZnFe_2O_4</math></b>                 | <i>ab initio</i> [197]       | 8,5350 | 0,89       | 0,3845           | 621,74              |
|                                                                   | AF Config. 2                 | 8,4862 | 0,31       | 0,3857           | 611,14              |
|                                                                   | Exp. [196]                   | 8,4599 | ---        | 0,3845           | 605,47              |
| Spinelle mixte<br>$[Zn_{0.5}Fe_{0.5}]_A [Zn_{0.5}Fe_{1.5}]_B O_4$ | M1                           | 8,4825 | 0,38       | 0,3783           | 610,34              |
|                                                                   | M2                           | 8,4818 | 0,38       | 0,3753           | 610,2               |
|                                                                   | M3                           | 8,4579 | 0,09       | 0,3762           | 605,04              |
|                                                                   | M4                           | 8,4759 | 0,31       | 0,3802           | 608,9               |
|                                                                   | M5                           | 8,4927 | 0,51       | 0,3820           | 612,54              |
|                                                                   | Exp. ( $\delta=0,55$ ) [198] | 8,450  | ---        | ---              | 603,35              |
| co-dopé avec Sm-Gd                                                | M3                           | 8,4149 | 0,23       | 0,3806           | 595,86              |
|                                                                   | Exp. [193]                   | 8,4341 | ---        | 0,3780           | 599,95              |

Après avoir relaxé les structures avec les configurations de spin étudiées, nous avons calculé leurs énergies totales correspondantes en utilisant les méthodes GGA et GGA+U, et les résultats se trouvent dans le **tableau 4.5**. On peut voir que la configuration M4 a la valeur la plus basse de l'énergie totale, suivie par la configuration M3 des deux méthodes. La différence d'énergie entre les configurations M3 et M4 est de 6,79 meV et 33,76 meV, obtenue respectivement par les méthodes GGA et GGA+U. Ces valeurs sont très faibles car elles sont comparables à l'énergie thermique à température ambiante. Néanmoins, comme le montre le **tableau 4.4**, la structure relaxée avec la configuration M3 est la structure la plus proche de celle de l'échantillon de spinelle mixte de l'expérience avec un degré d'inversion de  $\delta=0,55$  [198]. Par conséquent, nous concluons que la configuration M3 est la configuration de spin la plus probable de l'état fondamental pour la structure spinelle mixte  $[Zn_{0.5}Fe_{0.5}]_A [Zn_{0.5}Fe_{1.5}]_B O_4$ . Par conséquent, nous adoptons la configuration M3 comme arrangement de spin pour les calculs de la structure spinelle  $ZnFe_2O_4$  co-dopé par Sm et Gd dans la prochaine sous-section, ainsi qu'un degré d'inversion de valeur de  $\delta=0,5$ .

Le moment magnétique total ainsi que les moments magnétiques de spin de Fe<sub>A</sub>, Fe<sub>B</sub> (Fe dans les sites A et B respectivement) Sm et Gd calculés en utilisant la méthode GGA+U pour les arrangements de spin étudiés peuvent être trouvés dans le **tableau 4.6**. Le moment magnétique total pour la configuration M3 est calculé à 5  $\mu_B$ /f.u., ce qui est égal à la valeur théorique issue du modèle à deux sous-réseaux de la théorie de Neel. Les moments magnétiques de spin des ions Fe dans les sites A et B sont respectivement de -4 et 4,11  $\mu_B$ , ce qui est caractéristique des ions Fe<sup>3+</sup>. En outre, ces valeurs sont proches de la valeur expérimentale de 4,2  $\mu_B$  [196]. Il est à noter que le moment magnétique de spin calculé d'un atome dépend de sa valeur RMT (Radius Muffin Tin), et comme la RMT de Fe<sub>A</sub> est plus petite que celle de Fe<sub>B</sub>, la valeur du moment de Fe<sub>A</sub> est inférieure à celle de Fe<sub>B</sub>.

**Tableau 4.5** – Les valeurs de l'énergie totale en Ry/maille et en Ry/f.u. et de l'énergie relative au cas ferromagnétique en Ry/f.u. et en meV/f.u. calculées en utilisant les méthodes GGA et GGA+U en considérant les configurations étudiées.

| Méthode | Config | Energie totale<br>(Ry/cell) | Energie totale<br>(Ry/f.u.) | Energie relative<br>(Ry/f.u.) | Energie relative<br>(meV/f.u.) |
|---------|--------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| GGA     | Ferro  | -74283,77336                | -9285,47167                 | 0,0000                        | 0,000                          |
|         | M1     | -74284,12491                | -9285,515613                | -0,0439                       | -597,90                        |
|         | M2     | -74284,17558                | -9285,521947                | -0,0503                       | -684,08                        |
|         | M3     | -74284,20218                | -9285,525272                | -0,0536                       | -729,32                        |
|         | M4     | -74284,20617                | -9285,525772                | -0,0541                       | -736,11                        |
|         | M5     | -74284,05959                | -9285,507449                | -0,0358                       | -486,81                        |
| GGA+U   | Ferro  | -74281,04835                | -9285,131044                | 0,0000                        | 0,000                          |
|         | M1     | -74281,01522                | -9285,126902                | 0,0041                        | 56,36                          |
|         | M2     | -74281,18812                | -9285,148515                | -0,0175                       | -237,71                        |
|         | M3     | -74281,19608                | -9285,14951                 | -0,0185                       | -251,25                        |
|         | M4     | -74281,21593                | -9285,151991                | -0,0209                       | -285,01                        |
|         | M5     | -74281,15629                | -9285,144536                | -0,0135                       | -183,57                        |

**Tableau 4.6** – Les valeurs calculées par la méthode GGA+U du moment magnétique total (en valeur absolue)  $M_{\text{tot}}$  en  $\mu_B/\text{maille}$ , en  $\mu_B/\text{f.u.}$  et en  $\text{emu/g}$ , du moment magnétique de spin pour les ions Fe dans le site A et le site B et pour Sm et Gd dans la structure co-dopée, en adoptant les configurations de spin étudiées

| Spin config.  | $M_{\text{tot}}$<br>( $\mu_B/\text{cell}$ ) | $M_{\text{tot}}$<br>( $\mu_B/\text{f.u.}$ ) | $M_{\text{tot}}$<br>( $\text{emu/g}$ ) | Moments magnétiques de spin ( $\mu_B$ ) |                 |      |      |
|---------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------|------|------|
|               |                                             |                                             |                                        | Fe <sub>A</sub>                         | Fe <sub>B</sub> | Sm   | Gd   |
| M1            | 12                                          | 1,50                                        | 34,75                                  | -4,05                                   | 4,13            | ---  | ---  |
| M2            | 0                                           | 0,00                                        | 0,00                                   | -4,05                                   | 4,12            | ---  | ---  |
| M3            | 40                                          | 5,00                                        | 115,83                                 | -3,99                                   | 4,11            | ---  | ---  |
| M4            | 0                                           | 0,00                                        | 0,00                                   | 4,04                                    | 4,13            | ---  | ---  |
| M5            | 40,01                                       | 5,00                                        | 115,86                                 | -4,08                                   | 4,12            | ---  | ---  |
| co-dopé Sm-Gd | 82                                          | 5,125                                       | 112,99                                 | -4,08                                   | 4,21            | 4,97 | 6,86 |

**c. Structure spinelle mixte dopé avec Sm et Gd :  $[\text{Zn}_{(1-\delta)}\text{Fe}_\delta]_A[\text{Zn}_\delta\text{Fe}_{(2-2\delta-\delta)}(\text{SmGd})_x]_B\text{O}_4$**

Pour étudier les effets du co-dopage avec le Sm et le Gd sur les propriétés de la ferrite de zinc  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , nous avons construit une super-maille  $2 \times 1 \times 1$  contenant 112 atomes en remplaçant deux atomes de Fe du site B par des atomes de Sm et Gd. En effet, il a été montré dans la littérature que les ions Sm et Gd sont plus susceptibles d'occuper les sites octaédriques en raison de leurs grands rayons ioniques, c'est pourquoi la substitution des atomes de Fe hexacoordonné a été choisi. En outre, nous avons pris en compte la configuration M3 et  $\delta = 0.5$  comme cela a été justifié plus haut.

Après relaxation complète de la structure, nous avons obtenu une valeur de paramètre de maille de 8,4149 Å, qui est inférieure au paramètre de maille calculé de la structure spinelle mixte non dopé ( $a=8,4579\text{Å}$ ). Cela correspond très bien à l'expérience, car cette diminution est également observée expérimentalement. En effet, les travaux expérimentaux actuels montrent que le paramètre de maille "a" de la structure diminue lors du dopage avec les éléments Sm et Gd. La compression de la structure est liée aux forces d'interactions d'échange en raison des moments magnétiques de spin élevés des ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  et du fait que la ferrite de zinc dopée présente une plus grande stabilité thermique que la ferrite non-dopée. Il est à noter que cette diminution de la valeur du paramètre de maille lors du dopage est plus prononcée que celle observée dans

les résultats expérimentaux obtenus par notre équipe [193]. Cela est dû à l'utilisation d'une fraction molaire de dopage Sm-Gd plus importante pour les calculs que celle utilisée dans l'échantillon expérimental de ferrite de zinc dopé. D'après le **tableau 4.6**, les valeurs calculées des moments magnétiques de Sm et Gd sont respectivement de 4,97 et 6,86  $\mu_B$ , qui sont caractéristiques des ions  $Sm^{3+}$  et  $Gd^{3+}$ , confirmant les degrés d'oxydation des éléments dopants. En outre, le moment magnétique total calculé de la structure co-dopée est de 5,125  $\mu_B/f.u.$  (**tableau 5.6**), ce qui est presque similaire à la valeur théorique de 5,677  $\mu_B/f.u.$  calculée selon le modèle de la théorie de Néel, qui correspond à l'arrangement de spin ferrimagnétique de la configuration M3. Elle est également comparable à la valeur expérimentale de l'aimantation de saturation de 2,51  $\mu_B/f.u.$  à 5K. Comme les propriétés structurales et magnétiques calculées corroborent les propriétés observées de l'échantillon actuel, on en conclut que la ferrite de zinc co-dopée avec Sm et Gd est plus susceptible d'adopter un arrangement de spin ferrimagnétique avec un degré d'inversion proche de 0,5.

La structure hôte de  $ZnFe_2O_4$  interagit avec les impuretés (atomes de Sm et de Gd) à haute température pendant le processus de synthèse. Pour savoir si le dopage de la structure hôte par un atome de Sm et Gd est plus ou moins favorable de point de vue énergétique, nous calculons en première approximation l'énergie de substitution  $E_{sub}$  correspondant à la substitution de deux atomes de Fe par un atome de Sm et un atome de Gd.  $E_{sub}$  peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$E_{sub} = E_{Sm-Gd:ZFO} + 2E_{Fe} - E_{ZFO} - E_{Sm} - E_{Gd}$$

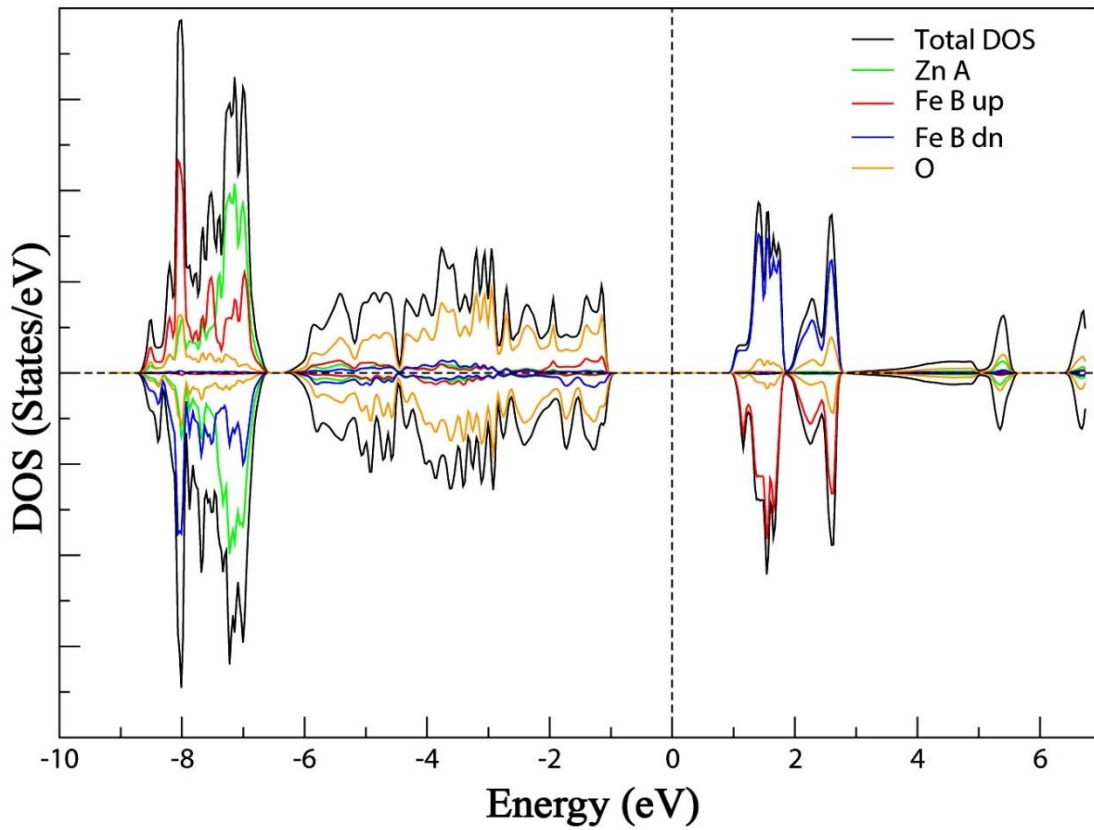
Où  $E_{Sm-Gd:ZFO}$  est l'énergie totale par super-maille (112 atomes, c'est-à-dire 16 formules unités) de la structure  $[Zn_8Fe_8]_A [Zn_8Fe_{22}SmGd]_B O_{64}$  tandis que  $E_{ZFO}$  est l'énergie totale par 16 formules unités de la structure spinelle mixte  $[Zn_8Fe_8]_A [Zn_8Fe_{24}]_B O_{64}$ .  $E_{Fe}$ ,  $E_{Sm}$  et  $E_{Gd}$  sont respectivement les énergies totales par atome de Fe, Sm et Gd dans leur structure cristalline la plus stable, respectivement. Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau 4.7**. L'énergie de substitution a une valeur négative, ce qui indique que le dopage Sm-Gd de la ferrite de zinc est favorable du point de vue énergétique.

**Tableau 4.7** – Les valeurs de l'énergie totale **E** en unités de Rydberg par atome et par 16 formules unités de Fe, Sm, Gd,  $[Zn_8Fe_8]_A [Zn_8Fe_{24}]_B O_{64}$  et  $[Zn_8Fe_8]_A [Zn_8Fe_{22}SmGd]_B O_{64}$  ainsi que l'énergie de substitution  $E_{sub}$  en eV par 16 f.u. et en meV par f.u.

| Structure                                 | E(Ry/16 f.u.) | E(Ry/atom)       | $E_{sub}$ (eV/16 f.u.) | $E_{sub}$ (meV/f.u.) |
|-------------------------------------------|---------------|------------------|------------------------|----------------------|
| Sm                                        | ---           | -<br>20869,53218 | ---                    | ---                  |
| Gd                                        | ---           | -<br>22561,09076 | ---                    | ---                  |
| Fe                                        | ---           | -<br>2545,607768 | ---                    | ---                  |
| $[Zn_8Fe_8]_A [Zn_8Fe_{24}]_B O_{64}$     | -148562,39216 | ---              | ---                    | ---                  |
| $[Zn_8Fe_8]_A [Zn_8Fe_{22}SmGd]_B O_{64}$ | -186902,29450 | ---              | -6,734                 | -420,9               |

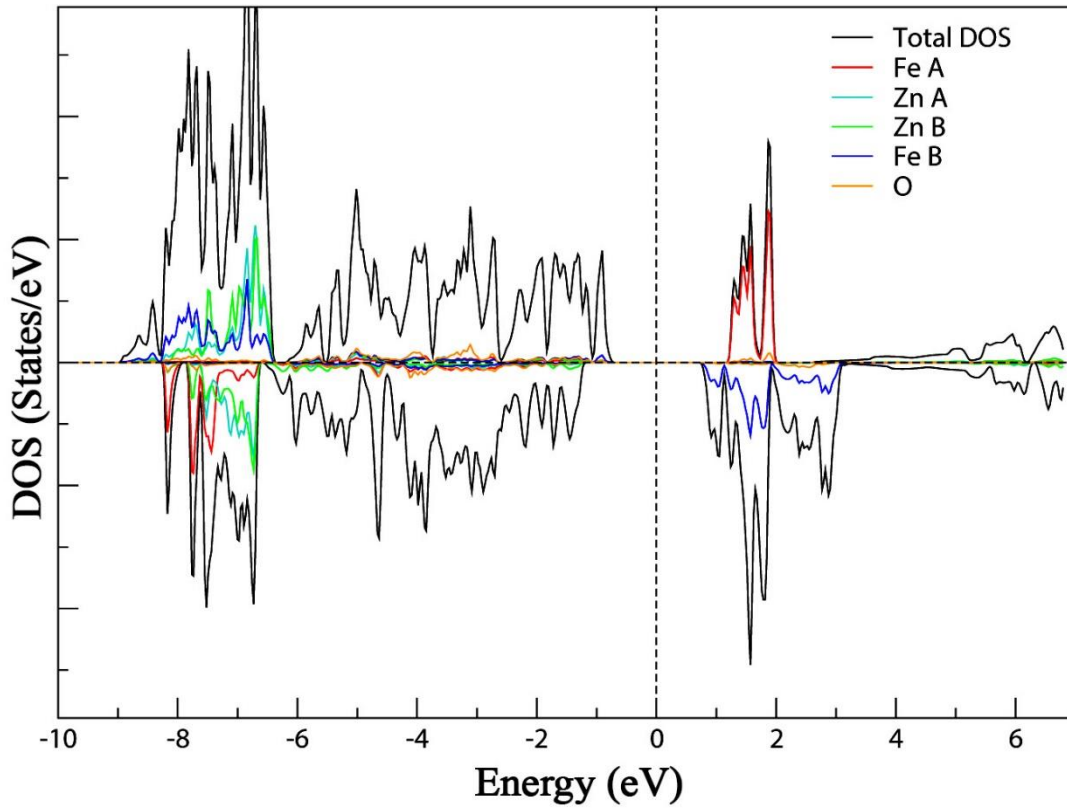
#### 4.4.4 La structure électronique

La structure électronique de la structure spinelle normale  $ZnFe_2O_4$  est calculée avec la méthode GGA+U (U = 4,5 eV) en tenant compte de la configuration AF 2 de la section précédente (voir **figure 4.9 (b)**) et les résultats sont représentés sur la **figure 4.11**. L'énergie de Fermi est fixée à 0 eV. La structure électronique a un comportement isolant, avec une valeur de 1,96 eV pour la bande interdite. Cette valeur correspond à la valeur expérimentale de 1,9 eV pour le  $ZnFe_2O_4$  à l'état massif [194]. La densité partielle des états du Fe révèle la présence d'une séparation des bandes Fe-3d. En effet, en raison de la coordination octaédrique avec les atomes d'O, les états de Fe-3d sont divisés en états  $t_{2g}$  et  $e_g$ . De plus, les bandes de spin majoritaires occupées de Fe sont situées en dessous de l'énergie de Fermi, tandis que les bandes de spin minoritaires se situent au-dessus de l'énergie de Fermi. Les états O-p s'étendent au-delà de l'énergie de Fermi alors qu'ils sont présents le plus entre -6 eV et -1 eV (par rapport à l'énergie de Fermi), ce qui reflète une forte hybridation Fe-d/O-p. Les bandes Zn sont symétriques et sont caractéristiques de l'ion  $Zn^{2+}$  diamagnétique avec une configuration  $3d^{10}$ , tandis que les bandes Fe correspondent à la configuration électronique  $t_{2g}^3 e_g^2$  des ions  $Fe^{3+}$  hexacoordonnés.



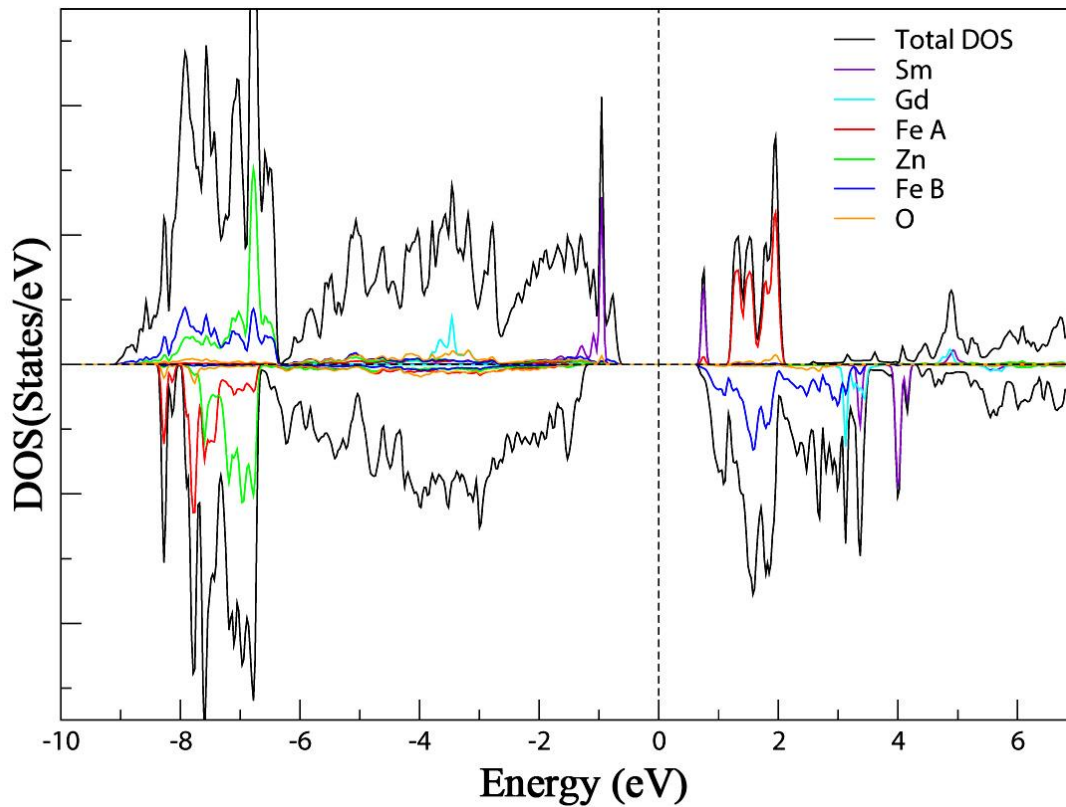
**Figure 4.11** – Densité d'états totale et partielle des sphères LAPW de Zn, Fe et O dans les sites A et B de la structure spinelle normale de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calculées en utilisant la méthode GGA+U ; le PDOS de Fe B (Fe sur le site B) est séparé en celui du spin up et du spin down Fe.

La structure électronique de la structure spinelle mixte est calculée avec la méthode GGA+U en tenant compte de l'arrangement de spins ferrimagnétique (configuration M3) et les résultats sont présentés sur la **figure 4.12**. La structure électronique a un comportement isolant, avec une valeur de l'énergie de gap de 1,9 eV. Cette valeur est conforme à la valeur expérimentale de 1,87 eV pour les nanoparticules de ferrites de zinc ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [199]. Les bandes Zn-3d dans les deux sites A et B sont assez symétriques, néanmoins, le moment magnétique de spin des ions Zn dans les sites A et B sont calculés et ont pour valeurs 0,03 et 0  $\mu_B$ , respectivement. Les bandes Zn des sites A et B sont identiques, reflétant les ions Zn<sup>2+</sup> dans les deux sites, malgré la différence de coordination. Cependant, cette différence est clairement perceptible pour les bandes Fe-3d. En effet, les bandes 3d de Fe<sub>A</sub> et Fe<sub>B</sub> sur les sites A et B respectivement se situent aux mêmes niveaux d'énergie mais l'étendue des bandes de Fe<sub>B</sub> ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) est plus grande que celui des bandes de Fe<sub>A</sub> ( $e^2 t_2^3$ ). Ces deux états sont caractéristiques des ions Fe<sup>3+</sup>.



**Figure 4.12** – Densité d'états totale et partielle des sphères LAPW de Zn, Fe et O dans les sites A et B de la structure spinelle mixte de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  calculées en utilisant la méthode GGA+U ; (Le PDOS de O devrait afficher 4 fois plus d'états mais il est moins prononcé en raison des limitations du logiciel de traçage).

La structure électronique de la structure spinelle  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  co-dopé avec le Sm et Gd est calculée par la méthode GGA+U en tenant compte de l'arrangement de spins ferrimagnétique (configuration M3) et les résultats sont présentés sur la **figure 4.13**. Les PDOS de Sm et Gd qui s'étendent de -6 à 5 eV sont pour la plupart des états 4f. On peut voir que le maximum de la bande de valence (VBM) est principalement constitué d'états de Sm-4f, qui sont également hybridés avec des états O-2p dans la bande de valence. En outre, le dopage crée une bande d'impuretés au milieu de la bande interdite, située à environ 0,75 eV au-dessus du niveau de Fermi. Les bandes Sm-4f caractérisent principalement cette bande d'impureté. D'autres bandes vides sont créées au niveau des énergies supérieures. En outre, les bandes Gd-4f se trouvent entre -4 et -3 eV et présentent une hybridation avec les bandes de O-2p dans la bande de valence. On peut voir que la bande de conduction est caractérisée par les bandes Fe-3d. De plus, l'énergie de la bande interdite est légèrement réduite à 1,74 eV, et la différence d'énergie entre la bande d'impuretés et le VBM est de 1,21 eV.



**Figure 4.13** – Densité d'états totale et partielle des sphères LAPW de Zn, Fe, Sm Gd et O dans les sites A et B de la structure spinelle mixte de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  dopé avec Sm et Gd calculées en utilisant la méthode GGA+U ; (Le PDOS de O devrait afficher 4 fois plus d'états mais il est moins prononcé en raison des limitations du logiciel de traçage)

#### 4.4.5 Conclusion

En conclusion, des calculs de premiers principes ont été effectués sur la ferrite de zinc de structure spinelle normale, mixte et co-dopé avec le Sm et le Gd en utilisant la méthode GGA+U et il a été montré que la structure co-dopé est plus susceptible d'adopter une configuration de spin ferrimagnétique avec un degré d'inversion proche de 0,5, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux.

## 4.5 Etude des ferrites spinelles $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ et $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dopé avec Gd

### 4.5.1 Introduction

Dans cette partie, nous étudions les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de la ferrite de Co de structure spinelle inverse  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (noté CFO) ainsi que celles de la ferrite de Co-Zn spinelle  $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  dopé avec Gd (noté Gd:CFO), et ce, d'un point de vue théorique, en utilisant des calculs de premiers principes.

Les présents résultats de calculs sont approuvés des données expérimentales établis par notre équipe de recherche. L'étude expérimentale sur l'effet du dopage avec le Gd sur les propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de ferrite de Zn-Co est en cours de soumission [193].

### 4.5.2 Détail des calculs

En premier temps, une maille unitaire a été construite pour étudier les propriétés magnétiques et électroniques de la structure spinelle inverse  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Ensuite, une super-maille ( $2 \times 1 \times 1$ ) de 112 atomes a été construite pour étudier les effets du dopage Gd dans la structure étudiée de  $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . La formule équivalente pour la super-maille résultante est  $\text{Co}_{11}\text{Zn}_5\text{Fe}_{31}\text{GdO}_{64}$  et l'unité de formule correspondante est  $\text{Co}_{0,69}\text{Zn}_{0,31}\text{Fe}_{1,9375}\text{Gd}_{0,0625}\text{O}_4$  (La maille unitaire contient 56 atomes, soit 8 formules unités par maille). Cette super-maille a été construite sur la base d'une distribution cationique déduite d'une étude énergétique par des calculs de premiers-principes et soutenue par des données expérimentaux de DRX [193]. Les diagrammes schématiques de la maille unitaire et de la super-maille sont présentés à la **figure 5.10**. Les images ont été créées par le logiciel VESTA [110] en considérant le point de symétrie  $\bar{3}m$  à l'origine. Les tracés de la densité des états ont été créés à l'aide du logiciel Grace [111].

Les calculs pour l'optimisation structurale ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité avec des pseudo-potentielle de type PAW, mis en œuvre dans le code de la théorie de la fonctionnelle de la densité des ondes planes de Quantum Espresso [134]. Le potentiel d'échange et corrélation a été approximé par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof [49]. Un maillage de type Monkhorst-Pack de  $4 \times 4 \times 4$  et une énergie de coupure de 544 eV ont été utilisés [135].

En utilisant l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [31], nous avons permis aux positions atomiques, aux paramètres de maille, à la forme et au volume des mailles de tous les composés de se relaxer complètement jusqu'à ce que les forces soient inférieures à 1 mRy/bohr (Ry : Rydberg), et que la pression soit inférieure à 0,5 kbar. Nous avons pris en compte les interactions antiferromagnétiques entre les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) en adoptant des moments magnétiques de spin opposé pour les ions des sites A et B (c'est-à-dire  $(A\downarrow) [B\uparrow]$ ).

Les paramètres de maille et les positions atomiques obtenues des structure étudiées ont été utilisés pour calculer leurs énergies totales, ainsi que leurs propriétés électroniques et magnétiques, en utilisant le code WIEN2k [109]. L'interaction ion-électron a été décrite à l'aide de la méthode FP-LAPW. L'échange et la corrélation sont décrits en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA) [49] comme une fonction semi-focale avec l'implication de l'échange exact local (Hartree-Fock) [184]. La fraction d'échange exact local utilisée est de 0,4. De plus, l'échange exact est appliqué aux orbitales 3d des atomes de Fe, Co et Zn. Cette méthode fonctionnelle hybride est appelée dans le présent texte la méthode PBE-HF. Les rayons Muffin Tin (MTR) ont été choisis pour assurer des sphères presque en contact et pour minimiser l'espace interstitiel. On a pris  $RK_{max}=6,5$ . La zone de Brillouin a été échantillonnée sur un maillage tétraédrique avec au moins 5600 k-points/(nombre d'atomes dans la maille) pour la maille unitaire de  $CoFe_2O_4$  inverse et au moins 1600 k-points/(nombre d'atomes dans la maille) pour la super-maille (112 atomes) de  $Co_{11}Zn_5Fe_{31}GdO_{64}$ . Le seuil d'énergie entre le noyau et les états de valence a été fixé à -9,5 eV (eV : électron-volt). Le critère de convergence pour l'énergie a été fixé à  $10^{-5}$  Ry. Tous les calculs ont été effectués avec polarisation de spin et la configuration de spins utilisée a été tel que l'orientation des moments magnétiques de spin des ions dans les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) respectivement soit opposée (c'est-à-dire  $(M_A\downarrow) [M_B\uparrow]$ ).  $M_A$ ,  $M_B$  désignent le métal M avec  $M = Fe, Co, Zn$  dans les sites tétraédriques et octaédriques respectivement. Pour les calculs de l'énergie de gap de la structure spinelle inverse  $CoFe_2O_4$ , plusieurs méthodes ont été utilisées à titre de comparaison et sont les suivantes : La méthode GGA, sans échange exact local [49] ; la méthode des potentiels d'échange et de corrélation de Becke-Johnson modifiée (mBJ) [200], [201] et la méthode PBE-HF [184].

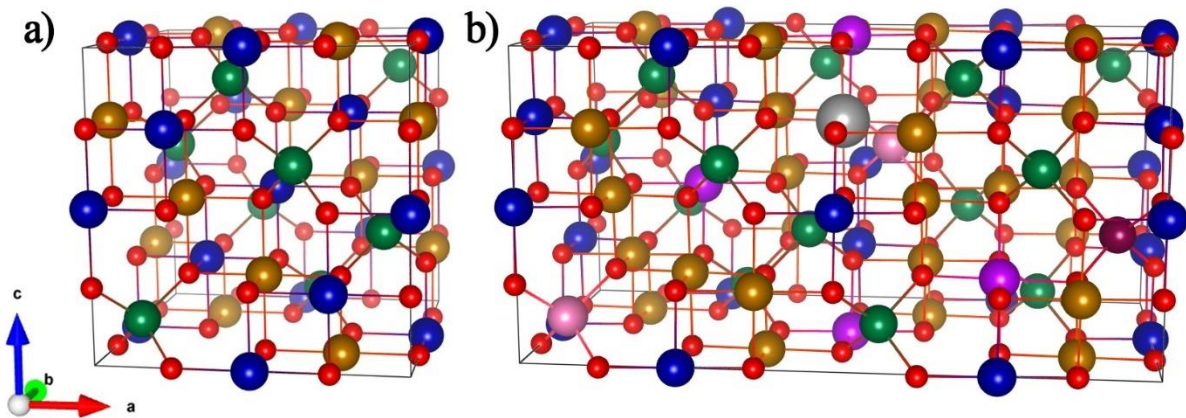
### 4.5.3 Propriétés structurales et magnétiques

Des études antérieures ont été réalisées sur la ferrite de structure spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par la DFT [202]–[205]. En effet, Jeng et ses collègues [202] ont étudié l'énergie de l'anisotropie magnéto-cristalline de la CFO sous une contrainte uni-axiale en utilisant la méthode orbitale linéaire muffin-tin. La structure de bande calculée du matériau a révélé un comportement semi-métallique, avec une bande interdite d'une valeur de 0,57 eV pour le canal de spin majoritaire. Fritsch *et al.* [203], [204] ont étudié les propriétés élastiques et magnéto-élastiques du CFO en utilisant la méthode GGA+U, ainsi que l'effet de la contrainte épitaxiale sur l'anisotropie magnéto-cristalline. La méthode GGA+U s'est avérée suffisamment précise, cependant, ils ont signalé que la cause d'une partie du désaccord entre la théorie et l'expérience peut être liée aux déficiences présentes dans le potentiel d'échange et de corrélation de la méthode utilisée. On trouve expérimentalement que la ferrite de Co adopte une structure spinelle inverse, avec un degré d'inversion variant entre 0,76 et 0,93, selon la voie et les conditions de synthèse. Fritsch et ses collaborateurs [204] ont étudié différentes distributions de cations possibles du point de vue énergétique en utilisant des calculs de premiers-principes. Pour cela, ils ont transformé la structure en une maille tétragonale avec 4 formules unités et ont trouvé que les 2 arrangements de haute symétrie avec des symétries de groupes d'espace réduites de  $P4_122$  et  $\text{Imma}$  sont les plus favorables énergétiquement. C'est pourquoi nous avons adopté dans le présent travail la deuxième configuration (de groupe d'espace  $\text{Imma}$ ) pour les systèmes étudiés CFO et Gd:ZCFO.

Holinsworth et ses collaborateurs [205] ont étudié les propriétés optiques du CFO à partir de la croissance de films de haute qualité, ainsi que sa structure électronique en utilisant les techniques LDA+U et GGA+U. Ils ont découvert que, d'après l'expérience, le matériau révèle un gap indirect d'une largeur de 1,2 eV et un gap direct d'une largeur de 2,7 eV dans les canaux de spin majoritaire et minoritaire, respectivement. Cependant, la technique LDA/GGA+U utilisée sous-estime considérablement l'énergie de gap supérieur.

La présente distribution cationique des ions Co dans les sites octaédriques de CFO s'est avérée très favorable sur le plan énergétique dans la littérature [204], cette distribution correspond à une symétrie de groupe spatial réduite  $\text{Imma}$ , qui a été utilisée pour construire la super-maille Gd:ZCFO. Les structures des systèmes étudiés sont représentées dans la **figure 4.14**. Nous avons également pris en compte la distribution cationique déduite des données DRX de

l'échantillon dopé et la formule chimique adoptée de la super-maille de 112 atomes est  $(Zn_2CoFe_{13})_A[Zn_3Co_{10}Fe_{18}Gd]_BO_{64}$ .



**Figure 4.14** – Schémas de la structure cristalline de: a) maille unité de la ferrite de Co de structure spinelle inversée ; b) super-maille de taille 2x2x1 de formule unité  $Co_{0.69}Zn_{0.31}Fe_{1.9375}Gd_{0.0625}O_4$ , où les sphères roses, violettes, vertes, dorées, rouge-brique, bleues et grises représente respectivement les ions  $Zn_A$ ,  $Zn_B$ ,  $Fe_A$ ,  $Fe_B$ ,  $Co_A$ ,  $Co_B$ , et Gd. L'Oxygène est représenté par des sphères rouges de taille plus petite.

Le **tableau 4.8** rassemble les paramètres structuraux calculés de CFO et Gd:ZCFO à partir de la méthode GGA. On peut voir que les paramètres de maille calculés "a" des structures étudiées de CFO et Gd:ZCFO concordent très bien avec les données expérimentales, avec des valeurs d'erreur respectives de 0,39 % et 0,11 %. Cette constatation confirme notre choix de cette distribution cationique des ions Co dans les sites octaédriques de CFO, ainsi que la distribution des ions Zn, Co et Gd dans les sites tétraédriques et octaédriques de Gd:ZCFO.

Le **tableau 4.9** donne le moment magnétique total calculé par unité de formule " $M_{tot}$ " (en  $\mu_B$ ) ainsi que les moments magnétiques de spin du Fe, du Co et du Gd dans leurs sites respectifs (en  $\mu_B$ ), en utilisant la méthode PBE-HF. Les moments magnétiques des ions Fe et Co ont des valeurs très proches dans les deux structures, la légère différence peut être liée à la différence dans les valeurs utilisées des rayons RMT pour les sphères LAPW de Fe et Co dans CFO et Gd:ZCFO. En effet, il est connu que le calcul du moment magnétique de spin dépend de la valeur du rayon RMT. Ces valeurs de moment magnétique correspondent à des ions  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $Gd^{3+}$  d'état haut spin dans les deux structures. Pour le Zn, le moment magnétique calculé s'est avéré être de 0  $\mu_B$ , ce qui est caractéristique des ions diamagnétiques  $Zn^{2+}$ . Le  $M_{tot}$  calculé

de CFO devrait diminuer lors de l'introduction d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  diamagnétiques dans le système, cependant, la valeur de  $M_{\text{tot}}$  a plutôt augmenté pour Gd:ZCFO, ce qui est dû à la présence simultanée d'ions  $\text{Gd}^{3+}$  avec une grande valeur du moment magnétique. Pour Gd:ZCFO,  $M_{\text{tot}}$  est calculé à 3,42  $\mu\text{B}$ , ce qui est assez proche de la valeur de 3,61  $\mu\text{B}$  observée expérimentalement [193].

**Tableau 4.8** – Paramètre de maille “a”, son erreur par rapport aux données expérimentales, volume de la maille “V”, paramètre de position d’oxygène “u” et le moment magnétique par formule unité “ $M_{\text{tot}}$ ”, calculés et comparé aux données expérimentales.

| Structure  | a (Å)  | Erreur (%) | V(Å <sup>3</sup> ) | u      | $M_{\text{tot}}$ ( $\mu\text{B}/\text{f.u.}$ ) |
|------------|--------|------------|--------------------|--------|------------------------------------------------|
| CFO        | 8,3453 | 0,39       | 581,19             | 0,2544 | 3                                              |
| Exp. [193] | 8,3784 | ---        | 588,14             | 0,2621 | 3,66                                           |
| Gd:ZCFO    | 8,3962 | 0,11       | 591,90             | 0,2540 | 3,42                                           |
| Exp. [193] | 8,4056 | ---        | 593,89             | 0,2625 | 3,61                                           |

**Tableau 4.9** – Le moment magnétique totale par formule unité “ $M_{\text{tot}}$ ” (en  $\mu\text{B}/\text{f.u.}$ ) ainsi que les moments de spin de Fe, Co et Gd dans leurs sites respectifs (en  $\mu\text{B}$ ), calculé par la méthode PBE-HF.

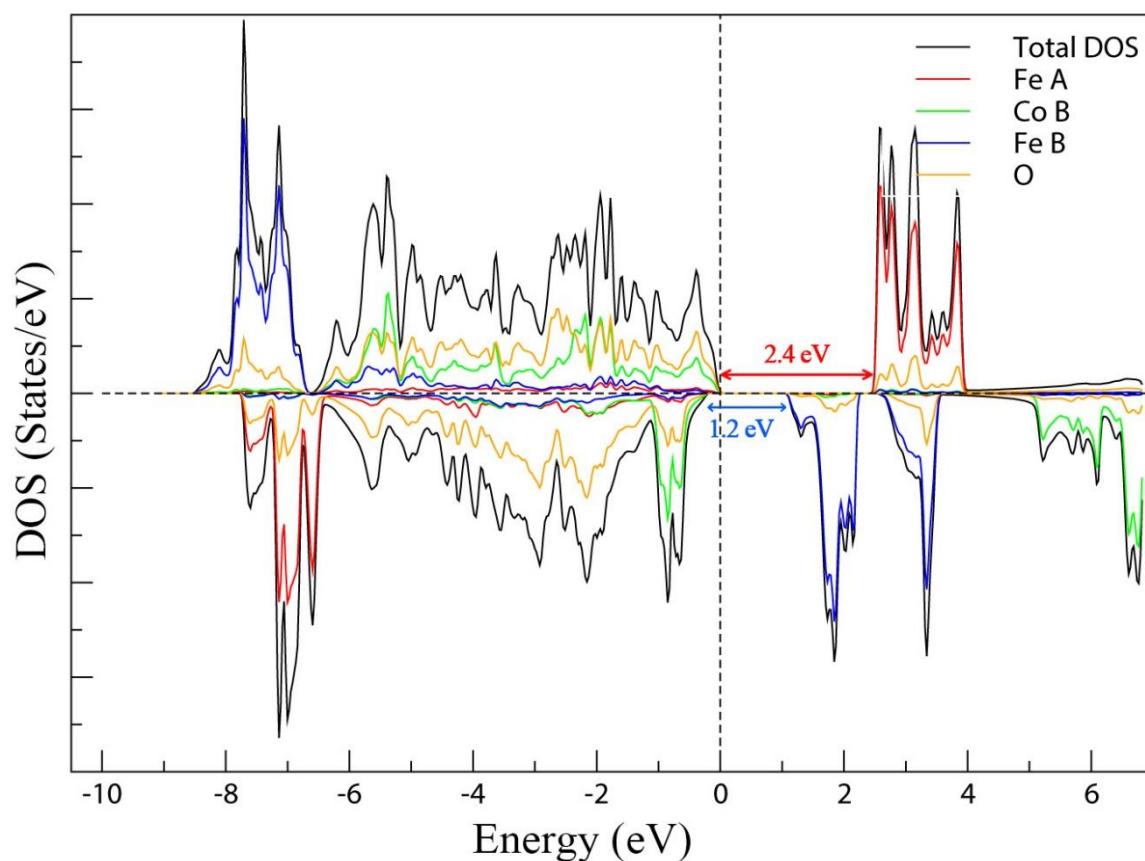
| Structure                        | $M_{\text{tot}}$ | M(Co) <sub>A</sub> | M(Co) <sub>B</sub> | M(Fe) <sub>A</sub> | M(Fe) <sub>B</sub> | M(Gd) |
|----------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|
| CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 3                | ---                | 2,74               | -4,06              | 4,26               | ---   |
| CFO:Gd                           | 3,42             | -2,59              | 2,68               | -4,07              | 4,17               | 6,82  |

#### 4.5.4 Propriétés électroniques

La **figure 4.15** montre la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) méthode PBE-HF, l'énergie de Fermi étant fixée à 0 eV. On peut voir que la structure électronique est isolante, les valeurs de la bande d'énergie interdite des canaux de spin majoritaires et minoritaires sont

respectivement de 2,4 eV et 1,8 eV, ce qui est en bon accord avec la bande d'énergie optique interdite expérimentale de 2,74 eV et 1,2 eV pour les canaux de spin supérieur et inférieur respectivement [205]. En considérant la bande de valence et en sachant que les sites tétraédriques et octaédriques ont un alignement antiferromagnétique, le PDOS de FeA révèle des bandes localisées de faible énergie dans le canal de spins minoritaires reflétant des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à l'état haut spin dans le site tétraédrique de configuration électronique  $e^2 t_2^3$ . La structure électronique montre également des états localisés de faible énergie dans le canal de spins majoritaires de FeB qui sont caractéristiques des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à l'état haut spin dans les sites octaédriques de configuration électronique  $t_{2g}^3 e_g^2$ . En outre, les états du CoB s'étendent sur une fenêtre d'énergie plus large et sont fortement hybridés avec les états O-p. Les bandes de CoB reflètent des ions  $\text{Co}^{2+}$  à l'état haut spin hexacoordonnés avec la configuration électronique  $t_{2g}^5 e_g^2$ . Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par la spectroscopie FT-IR [193] et avec les moments magnétiques calculés pour CFO.

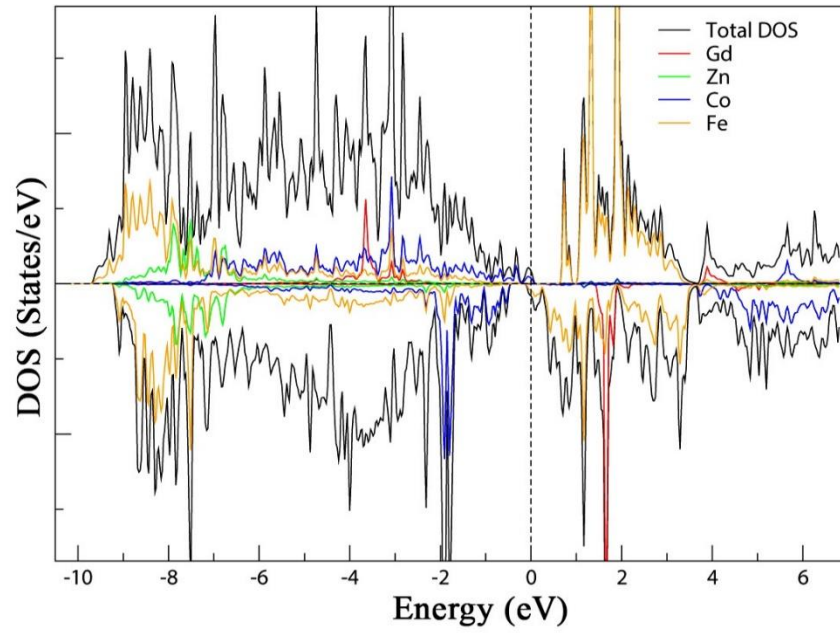
Les valeurs calculées de l'énergie de gap pour les canaux de spins majoritaires et minoritaires en utilisant la méthode PBE-HF, ainsi que d'autres méthodes, telles que les méthodes GGA, LSDA+U, GGA+U et mBJ, sont présentées dans le **tableau 4.10**. On peut voir que la méthode GGA sous-estime fortement l'énergie de gap supérieure, en plus de l'absence de bande interdite pour le canal de spins minoritaires, ce qui donne au système un caractère semi-métallique. Les techniques LSDA+U et GGA+U sous-estiment également les écarts supérieurs selon une étude précédente du composé actuel. La même remarque est valable pour les énergies de gap obtenues à l'aide de la méthode mBJ, comme le montre le **tableau 4.10**. Cela indique que la technique plus élaborée de PBE-HF, est précise par rapport aux méthodes LSDA+U/GGA+U utilisées de manière conventionnelle pour les systèmes corrélés.



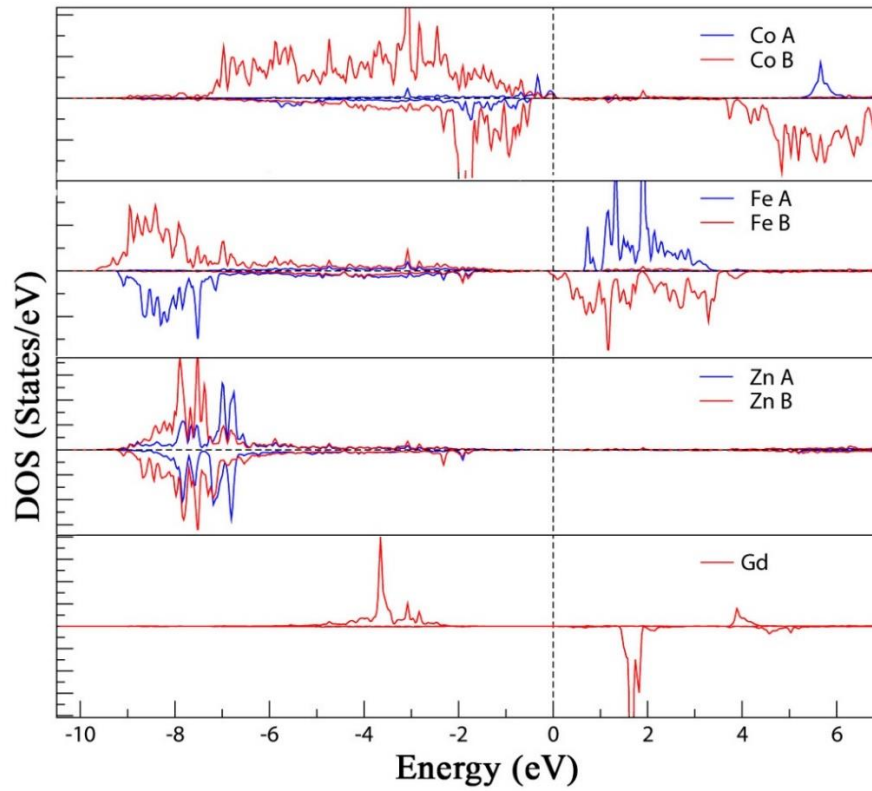
**Figure 4.15** – Densité d'états totale et partielle de sphères LAPW de Fe<sub>A</sub>, Fe<sub>B</sub>, Co<sub>B</sub> et O dans le système CFO calculés par la méthode PBE-HF.

**Table 4.10** – Valeurs d'énergies de gap (en eV) pour le CFO pour les canaux de spins majoritaires et minoritaires, calculées en utilisant les méthodes GGA, LSDA+U, GGA+U, mBJ et PBE-HF et comparées avec les énergies de gap optiques expérimentales

|                          | Energies de gap (eV) pour les canaux de : |                    |
|--------------------------|-------------------------------------------|--------------------|
|                          | spins majoritaires                        | spins minoritaires |
| GGA [présent travail]    | 0,77                                      | 0                  |
| LSDA+U [205]             | 1,9                                       | 0,9                |
| GGA+U [205]              | 2,1                                       | 1,5                |
| mBJ [présent travail]    | 2,15                                      | 0,73               |
| PBE-HF [présent travail] | 2,4                                       | 1,2                |
| Expérimental [205]       | 2,74                                      | 1,18               |



**Figure 4.16** – Densité d'états totale et partielle de sphères LAPW de Fe, Co, Zn, Gd et O dans le système Gd:ZCFO calculés par la méthode PBE-HF.



**Fig. 4.17** – Densité d'états partielles des sphères LAPW de  $M_A$  et  $M_B$  ( $M=Co, Fe, Zn$ ) et Gd dans le système Gd:ZCFO, calculés par la méthode PBE-HF.

Les DOS et PDOS de Fe, Co, Zn et Gd de Gd:ZCFO sont tracées dans la **figure 4.16**. Ces tracés PDOS sont représentés avec de plus en détails à la **figure 4.17**, où la contribution de chaque site est indiquée séparément. On peut voir que la structure électronique de Gd:ZCFO révèle un comportement métallique par opposition au comportement semi-conducteur trouvé pour CFO. La bande de conduction et la bande de valence sont légèrement chevauchées, éliminant ainsi le gap. Dans le voisinage de l'énergie de Fermi, les canaux de spins majoritaires et minoritaires sont principalement dominés par les états Co-3d des sites tétraédriques et octaédriques et les états Fe<sub>B</sub>-3d, respectivement. En comparaison avec le PDOS de CFO, les états de Fe-3d des deux sites dans Gd:ZCFO sont fortement impactés, lors de l'introduction de Zn et Gd dans le système. Ils sont déplacés vers des énergies plus faibles et sont donc plus stabilisés. Cependant, les états de Co-3d ne présentent aucun changement notable et s'étendent sur une fenêtre d'énergie plus large dans le canal de spins majoritaires. Les états Fe et Co correspondent toujours aux configurations électroniques mentionné ci-dessus et sont caractéristiques des ions Fe<sup>3+</sup> et Co<sup>2+</sup>. Les états de Gd situés entre -5 et 5 eV sont pour la plupart des états 4f. Les états occupés sont de faible énergie et ne contribuent pas à la conductivité du système. Par conséquent, le Co et le Fe<sub>B</sub> contribuent uniquement à la conductivité électronique du matériau et il est donc clair qu'en théorie, l'introduction de Zn et de Gd dans le CFO influence de manière significative la conductivité du matériau. Les états du Zn des deux sites sont assez similaires mais légèrement décalés, ils sont localisés dans les basses énergies et reflètent la nature diamagnétique des ions Zn<sup>2+</sup>.

#### 4.5.5 Conclusion

Des calculs de premiers principes ont été effectués sur la structure spinelle inverse CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Co<sub>0,7</sub>Zn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopé au Gd afin d'étudier leurs propriétés structurales, magnétiques et électroniques et d'examiner les effets de l'introduction du Zn et du Gd sur ces propriétés. Comparée à la méthode (LDA/GGA)+U et à la méthode des potentiels de corrélation d'échange modifiée de Becke-Johnson (mBJ), la méthode PBE-HF utilisée, basée sur la méthode GGA avec l'implication de l'échange exact local (Hartree-Fock), s'est avérée être très précise pour décrire les composés étudiés. La méthode a très bien traité les électrons 3d corrélés des métaux de transition de ces systèmes, avec des résultats en bon accord avec les données expérimentales. La méthode PBE-HF donne lieu à un comportement semi-conducteur pour le spinelle inverse CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et à une structure électronique métallique pour le système Co<sub>0,7</sub>Zn<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopé au Gd.

## 4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié des systèmes à base de ferrites de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) et hexaferrite de strontium ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) par le calcul de leurs propriétés structurales, magnétiques et électroniques ainsi que les effets du dopage de ces systèmes avec divers éléments terres rares ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$ ) sur leurs propriétés, et ce, afin de mieux comprendre et interpréter les données expérimentales établis par notre équipe de recherche et/ou issues de la littérature. Ces systèmes ont été traités par des méthodes plus classiques, donnant des résultats en très bon accord avec l'expérience.

Nous avons étudié par des calculs de premiers principes les effets du dopage de l'hexaferrite de Strontium de type M avec les éléments de terres rares Sm, Gd et Ho sur ses propriétés structurales, électroniques et magnétiques. L'étude des préférences de site a révélé que les ions  $\text{Sm}^{3+}$  préférerait occuper le site 2a, tandis que les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  occupaient tous deux de préférence les sites 12k, ce qui est en très bon accord avec les résultats expérimentaux de spectroscopie DRX et Raman. La méthode GGA+U a donné lieu à un comportement semi-conducteur pour la structure dopée et non-dopée de l'hexaferrite de strontium. Des calculs de premiers principes ont été effectués sur la ferrite de zinc de structure spinelle normale, mixte et co-dopée avec le Sm et le Gd en utilisant la méthode GGA+U et il a été montré que la structure co-dopée est plus susceptible d'adopter une configuration de spin ferrimagnétique avec un degré d'inversion proche de 0,5, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux. Des calculs de premiers principes ont été effectués sur la structure spinelle inverse  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  dopé au Gd afin d'étudier leurs propriétés structurales, magnétiques et électroniques et d'examiner les effets de l'introduction du Zn et du Gd sur ces propriétés. Comparée à la méthode (LDA/GGA)+U et à la méthode des potentiels de corrélation d'échange modifiée de Becke-Johnson (mBJ), la méthode PBE-HF utilisée, basée sur la méthode GGA avec l'implication de l'échange exact local (Hartree-Fock), s'est avérée être très précise pour décrire les composés étudiés. La méthode a très bien traité les électrons 3d corrélés des métaux de transition de ces systèmes, avec des résultats en bon accord avec les données expérimentales. La méthode PBE-HF donne lieu à un comportement semi-conducteur pour le spinelle inverse  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et à une structure électronique métallique pour le système  $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  dopé au Gd.

## Conclusion générale et perspectives

---

Cette thèse constitue une étude de modélisation d'une multitude de systèmes à intérêt majeur dans les domaines du stockage électrochimique et les matériaux magnétiques. Cette étude joue un rôle fondamental dans la compréhension des propriétés des matériaux et, de plus en plus, dans la prédiction des propriétés des nouveaux matériaux. Cette étude a été établie par le biais de calculs de premiers principes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ayant largement démontré son efficacité et sa précision par la communauté scientifique. Ces calculs sont un outil de recherche puissant, qui permettent l'étude des propriétés structurales, optiques, magnétiques, électrochimique et électroniques, qui sont difficiles et coûteux à dévoiler en utilisant les approches expérimentales classiques.

La combinaison entre les deux méthodes utilisées, à savoir les méthodes des pseudo-potentiels de type ondes augmentées par projecteur (PAW) pour l'optimisation géométrique et la méthode tout-électrons des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) pour le calcul de l'énergie totale et la structure électronique, ont donné lieu à des résultats en très bon accord avec les résultats expérimentaux issus des travaux de notre équipe de recherche et/ou de la littérature. Ceci démontre bien la fiabilité et la précision des méthodes utilisées, et sont donc tout à fait justifiées.

Les résultats les plus pertinents de la présente thèse sont résumés par les points suivants :

- L'existence d'un ordre de charge à  $x = 2$  dans le système  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  a été évaluée en étudiant ses propriétés structurales, magnétiques et électroniques, ces résultats confirment l'existence du phénomène d'ordre de charges.
- Pour la première fois, on a utilisé l'approximation du gradient généralisé corrigée avec le paramètre de Hubbard  $U$  calculé de manière auto-cohérente pour  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  avec  $x = 3, 2, 1$  et on est arrivé à reproduire avec succès la tension d'intercalation moyenne expérimentale du lithium (par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) pour le couple redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  avec une erreur de 7 %, et avec une erreur de 2 % pour la transition  $x : 3 - 2$ . Au meilleur de notre connaissance, il est constaté qu'aucun autre résultat publié n'est plus près de l'expérience que le nôtre. A cet effet, la présente méthode de calcul ouvre la voie à une méthode d'évaluation précise du potentiel redox pour les futurs composés de phosphate de vanadium au lithium et au sodium de la prochaine génération de batteries.

- Afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de l'amélioration des performances électrochimiques des systèmes  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  lors de leur dopage par des cations tétravalents  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Ge}^{4+}$ , la corrélation entre la structure électronique et les propriétés électrochimiques de ces systèmes a été établie dans la présente thèse pour la première fois.
- Il a été constaté que le dopage des systèmes  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (LVP) avec  $\text{Sn}^{4+}$  et du  $\text{Zr}^{4+}$  entraîne l'expansion de la maille des LVP, ce qui a été expliqué en termes de rayons ioniques et de la présence potentielle de  $\text{V}^{2+}$  avec un rayon ionique encore plus grand, ce qui élargit les voies de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  et augmente donc la diffusivité de l'ion  $\text{Li}^+$  lors des processus électrochimiques. En outre, il a été constaté que le dopage au Sn, Zr et Ge limite les variations du volume de la maille pendant l'intercalation et la désintercalation des ions  $\text{Li}^+$ , ce qui peut expliquer la stabilité structurale des systèmes  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  pendant le cyclage et l'amélioration ses performances de cyclage. On a constaté également une diminution de la largeur de la bande interdite et l'existence potentielle d'un mécanisme de « hopping » électronique induit par le dopage pouvant expliquer l'amélioration de la conductivité électrique et l'augmentation de la capacité des systèmes  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  dopés au Sn, Zr ou Ge.
- Pour les systèmes  $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 1, 2$ ), l'ordre de charge des ions Co dans la structure spinelle  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  a été confirmé à partir de la structure électronique correspondante calculée à l'aide de la méthode GGA+U avec des paramètres  $U_{\text{eff}}$  calculés de façon auto-cohérente. Cette méthode a servi pour calculer les valeurs de la tension moyenne d'intercalation du Li correspondant aux transitions :  $x : 0 - 1$ ,  $x : 1 - 2$ , et  $x : 0 - 2$ , et a donné lieu au meilleur accord avec l'expérience, s'avérant être la méthode la plus précise par rapport à la littérature, en plus d'être entièrement *ab initio* sans paramètres ajustables.
- Pour les systèmes  $\text{SrFe}_{12-x}\text{X}_x\text{O}_{19}$  avec  $x = (0, 0,5)$  et  $\text{X} = (\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho})$ , l'étude de la préférence de site a révélé que les ions  $\text{Sm}^{3+}$  occupent de préférence le site 2a, alors que les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  occupent de préférence les sites 12k, ce qui est en très bon accord avec les résultats de DRX et de la spectroscopie Raman de notre équipe. La méthode GGA+U donne lieu à un comportement semi-conducteur pour la structure hexaferrite Sr dopée et non-dopée.

L'étude établie sur les phosphates de vanadium non-dopés et dopés par des cations tétravalents certes contribue à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu et des mécanismes

responsables des performances électrochimiques améliorées. Cependant, Nous sommes convaincus qu'il reste un potentiel important pour une compréhension plus profonde et globale, ainsi que pour le développement de nouveaux matériaux dans la chimie des batteries Li-ion et aussi Na-ion. En effet, des études supplémentaires sur les phénomènes de diffusion sont hautement anticipées, notamment l'évaluation des barrières de migrations des sites vacants et des ions  $\text{Li}^+$  par la méthode NEB (Nudged Elastic Band) dans les divers systèmes étudiés non-dopés et dopés. Ces études peuvent aussi comprendre les nouveaux systèmes dont les données expérimentales ne sont pas encore établies.

## Références Bibliographique

---

- [1] B. Scrosati et J. Garche, « Lithium batteries: Status, prospects and future », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 9, p. 2419-2430, mai 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
- [2] X. Li et Y. Xu, « Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> active material with high capacity retention », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 21, p. 8592-8596, août 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.04.070.
- [3] M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough, et P. Groves, « Synthesis and structural characterization of the normal spinel Li[Ni<sub>2</sub>]O<sub>4</sub> », *Mater. Res. Bull.*, vol. 20, n° 10, p. 1137-1146, oct. 1985, doi: 10.1016/0025-5408(85)90087-X.
- [4] J. B. GOODENOUGH, M. M. THACKERAY, W. I. F. DAVID, et P. G. BRUCE, « Lithium insertion/extraction reactions with manganese oxides », *Lithium Inser. React. Manganese Oxides*, vol. 21, n° 4, p. 435-455, 1984.
- [5] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, et J. B. Goodenough, « Lithium insertion into manganese spinels », *Mater. Res. Bull.*, vol. 18, n° 4, p. 461-472, avr. 1983, doi: 10.1016/0025-5408(83)90138-1.
- [6] C. Liu, R. Massé, X. Nan, et G. Cao, « A promising cathode for Li-ion batteries: Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> », *Energy Storage Mater.*, vol. 4, p. 15-58, juill. 2016, doi: 10.1016/j.ensm.2016.02.002.
- [7] J. A. Ali, A. M. Kalhury, A. N. Sabir, R. N. Ahmed, N. H. Ali, et A. D. Abdullah, « A state-of-the-art review of the application of nanotechnology in the oil and gas industry with a focus on drilling engineering », *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 191, p. 107118, août 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107118.
- [8] G. Cheraghian, S. Rostami, et M. Afrand, « Nanotechnology in Enhanced Oil Recovery », *Processes*, vol. 8, n° 9, Art. n° 9, sept. 2020, doi: 10.3390/pr8091073.
- [9] J. Maier, « Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems », in *Materials for Sustainable Energy*, 0 vol., Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010, p. 160-170. doi: 10.1142/9789814317665\_0023.
- [10] H. Zhou, D. Li, M. Hibino, et I. Honma, « A Self-Ordered, Crystalline-Glass, Mesoporous Nanocomposite for Use as a Lithium-Based Storage Device with Both High Power and High Energy Densities », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, n° 5, p. 797-802, 2005, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200460937>.
- [11] J.-M. Tarascon et M. Armand, « Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries », in *Materials for Sustainable Energy*, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010, p. 171-179. doi: 10.1142/9789814317665\_0024.
- [12] M. S. Whittingham, « Lithium Batteries and Cathode Materials », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 10, p. 4271-4302, oct. 2004, doi: 10.1021/cr020731c.

- [13] P. Touzain, R. Yazami, et J. Maire, « Insertion compounds of graphite with improved performances and electrochemical applications of those compounds », US4584252A, avr. 22, 1986 Consulté le: déc. 08, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US4584252A/en>
- [14] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, et J. B. Goodenough, «  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density », *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, n° 6, p. 783-789, juin 1980, doi: 10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [15] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, et Y.-M. Chiang, « Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes », *Nat. Mater.*, vol. 1, n° 2, Art. n° 2, oct. 2002, doi: 10.1038/nmat732.
- [16] B. Kang et G. Ceder, « Battery materials for ultrafast charging and discharging », *Nature*, vol. 458, n° 7235, Art. n° 7235, mars 2009, doi: 10.1038/nature07853.
- [17] E. Hosono, T. Kudo, I. Honma, H. Matsuda, et H. Zhou, « Synthesis of Single Crystalline Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanowires for a Lithium Ion Battery with High Power Density », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 3, p. 1045-1051, mars 2009, doi: 10.1021/nl803394v.
- [18] J. Molenda *et al.*, « The effect of 3d substitutions in the manganese sublattice on the charge transport mechanism and electrochemical properties of manganese spinel », *Solid State Ion.*, vol. 171, n° 3, p. 215-227, juill. 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2004.04.022.
- [19] S. Dou, « Review and prospect of layered lithium nickel manganese oxide as cathode materials for Li-ion batteries », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, n° 4, p. 911-926, avr. 2013, doi: 10.1007/s10008-012-1977-z.
- [20] A. Heller, « Currents: The G. S. Yuasa-Boeing 787 Li-ion Battery: Test It at a Low Temperature and Keep It Warm in Flight », *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 22, n° 2, p. 35, janv. 2013, doi: 10.1149/2.F01132if.
- [21] J. M, « NEW LITHIUM-ION BATTERY WOES », *Chem. Eng. News*, vol. 91, n° 4, p. 7-7, 2013.
- [22] H. Shimoda *et al.*, « Lithium Intercalation into Opened Single-Wall Carbon Nanotubes: Storage Capacity and Electronic Properties », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, n° 1, p. 015502, déc. 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.015502.
- [23] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, et J. B. Goodenough, « Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 4, p. 1188-1194, 1997, doi: <https://doi.org/10.1149/1.1837571>.
- [24] K. Amine, H. Yasuda, et M. Yamachi, « Olivine  $\text{LiCoPO}_4$  as 4.8 V Electrode Material for Lithium Batteries », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 3, n° 4, p. 178, févr. 2000, doi: 10.1149/1.1390994.
- [25] J. Wolfenstine et J. Allen, «  $\text{LiNiPO}_4$ – $\text{LiCoPO}_4$  solid solutions as cathodes », *J. Power Sources*, vol. 136, n° 1, p. 150-153, sept. 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.05.017.

- [26] G. Li, H. Azuma, et M. Tohda, « LiMnPO<sub>4</sub> as the Cathode for Lithium Batteries », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, n° 6, p. A135, avr. 2002, doi: 10.1149/1.1475195.
- [27] H. Huang, S.-C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, et L. F. Nazar, « Nanostructured Composites: A High Capacity, Fast Rate Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/Carbon Cathode for Rechargeable Lithium Batteries », *Adv. Mater.*, vol. 14, n° 21, p. 1525-1528, 2002, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20021104\)14:21<1525::AID-ADMA1525>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20021104)14:21<1525::AID-ADMA1525>3.0.CO;2-3).
- [28] S. Patoux, C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse, et C. Masquelier, « A comparative structural and electrochemical study of monoclinic Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> », *J. Power Sources*, vol. 119, p. 278-284, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00150-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00150-2).
- [29] T. Or, S. W. D. Gourley, K. Kaliyappan, A. Yu, et Z. Chen, « Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook », *Carbon Energy*, vol. 2, n° 1, p. 6-43, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/cey2.29>.
- [30] Q. Ni *et al.*, « An Extremely Fast Charging Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Cathode at a 4.8 V Cutoff Voltage for Li-Ion Batteries », *ACS Energy Lett.*, vol. 5, n° 6, p. 1763-1770, juin 2020, doi: 10.1021/acsenergylett.0c00702.
- [31] S. Laurent *et al.*, « Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications », *Chem. Rev.*, vol. 108, n° 6, p. 2064-2110, juin 2008, doi: 10.1021/cr068445e.
- [32] S. Hazra et N. N. Ghosh, « Preparation of Nanoferrites and Their Applications », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, n° 2, p. 1983-2000, févr. 2014, doi: 10.1166/jnn.2014.8745.
- [33] F. Brailsford, « Soft Ferrites: Properties and Applications », 1970, doi: 10.1049/EP.1970.0192.
- [34] M. M. Hessien, M. Radwan, et M. M. Rashad, « Enhancement of magnetic properties for the barium hexaferrite prepared through ceramic route », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 78, n° 2, p. 282-287, mars 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.08.005.
- [35] K. B. Wiberg, « Ab Initio Molecular Orbital Theory by W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople, John Wiley, New York, 548pp. Price: \$79.95 (1986) », *J. Comput. Chem.*, vol. 7, n° 3, p. 379-379, 1986, doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.540070314>.
- [36] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [37] R.-C. Holy, *Etude théorique de propriétés électroniques de molécules inorganiques*. [S.l.]: [s.n.], 1994.
- [38] W. Koch et M. C. Holthausen, « A Chemist's Guide to Density Functional Theory », 2015.

- [39] M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Ann. Phys.*, vol. 389, n° 20, p. 457-484, 1927, doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [40] W. Kohn et L. J. Sham, « Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 137, n° 6A, p. A1697-A1705, mars 1965, doi: [10.1103/PhysRev.137.A1697](https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1697).
- [41] D. J. Singh et L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, 2<sup>e</sup> éd. Springer US, 2006. doi: [10.1007/978-0-387-29684-5](https://doi.org/10.1007/978-0-387-29684-5).
- [42] R. O. Jones et O. Gunnarsson, « The density functional formalism, its applications and prospects », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, n° 3, p. 689-746, juill. 1989, doi: [10.1103/RevModPhys.61.689](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689).
- [43] J. P. Perdew et Y. Wang, « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 23, p. 13244-13249, juin 1992, doi: [10.1103/PhysRevB.45.13244](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244).
- [44] D. R. Hamann, « Generalized Gradient Theory for Silica Phase Transitions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, n° 4, p. 660-663, janv. 1996, doi: [10.1103/PhysRevLett.76.660](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.660).
- [45] S. Massidda, M. Posternak, et A. Baldereschi, « Hartree-Fock LAPW approach to the electronic properties of periodic systems », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 8, p. 5058-5068, août 1993, doi: [10.1103/PhysRevB.48.5058](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.5058).
- [46] L. Hedin, « New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem », *Phys. Rev.*, vol. 139, n° 3A, p. A796-A823, août 1965, doi: [10.1103/PhysRev.139.A796](https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A796).
- [47] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », *Phys. Rev. A*, vol. 38, n° 6, p. 3098-3100, sept. 1988, doi: [10.1103/PhysRevA.38.3098](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098).
- [48] J. P. Perdew *et al.*, « Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 7, p. 4978-4978, août 1993, doi: [10.1103/PhysRevB.48.4978.2](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4978.2).
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized gradient approximation made simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865, 1996, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [50] A. Svane et O. Gunnarsson, « Transition-metal oxides in the self-interaction--corrected density-functional formalism », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, n° 9, p. 1148-1151, août 1990, doi: [10.1103/PhysRevLett.65.1148](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.1148).
- [51] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, et A. I. Lichtenstein, « First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, n° 4, p. 767-808, janv. 1997, doi: [10.1088/0953-8984/9/4/002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/4/002).

- [52] V. I. Anisimov et O. Gunnarsson, « Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals », *Phys. Rev. B*, vol. 43, n° 10, p. 7570-7574, avr. 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.43.7570.
- [53] O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen, et J. Zaanen, « Density-functional calculation of the parameters in the Anderson model: Application to Mn in CdTe », *Phys. Rev. B*, vol. 39, n° 3, p. 1708-1722, janv. 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.39.1708.
- [54] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, et G. A. Sawatzky, « Density-functional theory and NiO photoemission spectra », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 23, p. 16929-16934, déc. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.16929.
- [55] V. I. Anisimov, J. Zaanen, et O. K. Andersen, « Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I », *Phys. Rev. B*, vol. 44, n° 3, p. 943, 1991, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>.
- [56] G. K. H. Madsen et P. Novák, « Charge order in magnetite. An LDA+ U study », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 69, n° 5, p. 777, 2005, doi: <https://doi.org/10.1209/epl/i2004-10416-x>.
- [57] M. T. Czyżyk et G. A. Sawatzky, « Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> LaCuO<sub>3</sub> », *Phys. Rev. B*, vol. 49, n° 20, p. 14211-14228, mai 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.14211.
- [58] E. R. Ylvisaker, W. E. Pickett, et K. Koepnik, « Anisotropy and magnetism in the LDA+U method », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 3, p. 035103, janv. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.035103.
- [59] A. D. Becke, « Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange », *J. Chem. Phys.*, vol. 98, n° 7, p. 5648-5652, avr. 1993, doi: 10.1063/1.464913.
- [60] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, et J. P. Perdew, « Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes », *J. Chem. Phys.*, vol. 119, n° 23, p. 12129-12137, déc. 2003, doi: 10.1063/1.1626543.
- [61] F. Corà *et al.*, « The Performance of Hybrid Density Functionals in Solid State Chemistry », in *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II*, N. Kaltsoyannis et J. E. McGrady, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004, p. 171-232. doi: 10.1007/b97944.
- [62] P. Novák, J. Kuneš, L. Chaput, et W. E. Pickett, « Exact exchange for correlated electrons », *Phys. Status Solidi B*, vol. 243, n° 3, p. 563-572, 2006, doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.200541371>.
- [63] M. Ernzerhof et G. E. Scuseria, « Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional », *J. Chem. Phys.*, vol. 110, n° 11, p. 5029-5036, mars 1999, doi: 10.1063/1.478401.

- [64] J. P. Perdew et Y. Wang, « Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)] », *Phys. Rev. B*, vol. 98, n° 7, p. 079904, août 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.079904.
- [65] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », *Phys. Rev. A*, vol. 38, n° 6, p. 3098-3100, sept. 1988, doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [66] I. de P. R. Moreira, F. Illas, et R. L. Martin, « Effect of Fock exchange on the electronic structure and magnetic coupling in NiO », *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 15, p. 155102, mars 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.155102.
- [67] F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan, et G. Ceder, « First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+ U », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 23, p. 235121, 2004, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.235121>.
- [68] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, et A. P. Sutton, « Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 3, p. 1505-1509, janv. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.1505.
- [69] M. Cococcioni et S. de Gironcoli, « Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 3, p. 035105, janv. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.035105.
- [70] B. N. Harmon, V. P. Antropov, A. I. Liechtenstein, I. V. Solovyev, et V. I. Anisimov, « Calculation of magneto-optical properties for 4f systems: LSDA + Hubbard U results », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 56, n° 11, p. 1521-1524, nov. 1995, doi: 10.1016/0022-3697(95)00122-0.
- [71] W. E. Pickett, S. C. Erwin, et E. C. Ethridge, « Reformulation of the LDA+U method for a local-orbital basis », *Phys. Rev. B*, vol. 58, n° 3, p. 1201-1209, juill. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.1201.
- [72] F. Bloch, « Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern », *Z. Für Phys.*, vol. 52, n° 7, p. 555-600, juill. 1929, doi: 10.1007/BF01339455.
- [73] R. P. Feynman, « Forces in Molecules », *Phys. Rev.*, vol. 56, n° 4, p. 340-343, août 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.340.
- [74] J. D. Head et M. C. Zerner, « A Broyden—Fletcher—Goldfarb—Shanno optimization procedure for molecular geometries », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 122, n° 3, p. 264-270, déc. 1985, doi: 10.1016/0009-2614(85)80574-1.
- [75] T. L. Beck, « Real-space mesh techniques in density-functional theory », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 72, n° 4, p. 1041-1080, oct. 2000, doi: 10.1103/RevModPhys.72.1041.
- [76] S. Yip, Éd., *Handbook of Materials Modeling*. Springer Netherlands, 2005. doi: 10.1007/978-1-4020-3286-8.

- [77] E. Wimmer, « Computational materials design: A perspective for atomistic approaches », *J. Comput.-Aided Mater. Des.*, vol. 1, n° 3, p. 215-242, oct. 1994, doi: 10.1007/BF00712850.
- [78] P. E. Blöchl, « Projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 24, p. 17953-17979, déc. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [79] H. L. Skriver, *The LMTO Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1984. doi: 10.1007/978-3-642-81844-8.
- [80] R. M. Martin et R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [81] D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang, « Norm-Conserving Pseudopotentials », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, n° 20, p. 1494-1497, nov. 1979, doi: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.
- [82] D. Vanderbilt, « Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism », *Phys. Rev. B*, vol. 41, n° 11, p. 7892-7895, avr. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
- [83] C. Herring, « A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals », *Phys. Rev.*, vol. 57, n° 12, p. 1169-1177, juin 1940, doi: 10.1103/PhysRev.57.1169.
- [84] C. Herring et A. G. Hill, « The Theoretical Constitution of Metallic Beryllium », *Phys. Rev.*, vol. 58, n° 2, p. 132-162, juill. 1940, doi: 10.1103/PhysRev.58.132.
- [85] F. HERMAN, « Theoretical Investigation of the Electronic Energy Band Structure of Solids », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 30, n° 1, p. 102-121, janv. 1958, doi: 10.1103/RevModPhys.30.102.
- [86] G. Kresse et D. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 3, p. 1758-1775, janv. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [87] « <http://www.quantum-espresso.org/> ».
- [88] « <https://www.vasp.at/> ».
- [89] O. K. Andersen, « Linear methods in band theory », *Phys. Rev. B*, vol. 12, n° 8, p. 3060-3083, oct. 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.12.3060.
- [90] S. Y. Savrasov, « Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 23, p. 16470-16486, déc. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.16470.
- [91] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, et S. B. Trickey, « Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 59, n° 2, p. 399-415, juin 1990, doi: 10.1016/0010-4655(90)90187-6.

- [92] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, et L. D. Marks, « WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids », *J. Chem. Phys.*, vol. 152, n° 7, p. 074101, févr. 2020, doi: 10.1063/1.5143061.
- [93] P. BLAHA, « WIEN 2 k », *Augment. Plane WaveLocal Orbitals Program Calc. Cryst. Prop.*, 2001, Consulté le: mars 15, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10014815139/>
- [94] T. Ohzuku et Y. Makimura, « Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Lithium-Ion Batteries », *Chem. Lett.*, vol. 30, n° 7, p. 642-643, juill. 2001, doi: 10.1246/cl.2001.642.
- [95] M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, et S. A. Hackney, « Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries », *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n° 23, p. 2257-2267, juin 2005, doi: 10.1039/B417616M.
- [96] C. Masquelier et L. Croguennec, « Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries », *Chem. Rev.*, vol. 113, n° 8, p. 6552-6591, août 2013, doi: 10.1021/cr3001862.
- [97] J.-M. Ateba Mba, C. Masquelier, E. Suard, et L. Croguennec, « Synthesis and Crystallographic Study of Homeotypic  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  and  $\text{LiVPO}_4\text{O}$  », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 6, p. 1223-1234, mars 2012, doi: 10.1021/cm3003996.
- [98] M. Schindler, F. C. Hawthorne, et W. H. Baur, « Crystal Chemical Aspects of Vanadium: Polyhedral Geometries, Characteristic Bond Valences, and Polymerization of (VOn) Polyhedra », *Chem. Mater.*, vol. 12, n° 5, p. 1248-1259, mai 2000, doi: 10.1021/cm990490y.
- [99] G. Hautier *et al.*, « Phosphates as Lithium-Ion Battery Cathodes: An Evaluation Based on High-Throughput ab Initio Calculations », *Chem. Mater.*, vol. 23, n° 15, p. 3495-3508, août 2011, doi: 10.1021/cm200949v.
- [100] W. Mao, H. Tang, Z. Tang, J. Yan, et Q. Xu, « Configuration of Li-Ion Vanadium Batteries:  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (cathode)|| $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (anode) », *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 2, n° 7, p. A69, janv. 2013, doi: 10.1149/2.008307eel.
- [101] S.-C. Yin, H. Grondy, P. Strobel, M. Anne, et L. F. Nazar, « Electrochemical property: structure relationships in monoclinic  $\text{Li}_{3-y}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 34, p. 10402-10411, 2003, doi: <https://doi.org/10.1021/ja034565h>.
- [102] X. Rui, Q. Yan, M. Skyllas-Kazacos, et T. M. Lim, «  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials for lithium-ion batteries: A review », *J. Power Sources*, vol. 258, p. 19-38, juill. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.126.
- [103] R. Gummow, D. Liles, M. Thackeray, et W. David, « A reinvestigation of the structures of lithium-cobalt-oxides with neutron-diffraction data », *Mater. Res. Bull.*, vol. 28, n° 11, p. 1177-1184, nov. 1993, doi: 10.1016/0025-5408(93)90098-X.

- [104] B. Garcia, P. Barboux, F. Ribot, A. Kahn-Harari, L. Mazerolles, et N. Baffier, « The structure of low temperature crystallized LiCoO<sub>2</sub> », *Solid State Ion.*, vol. 80, n° 1, p. 111-118, août 1995, doi: 10.1016/0167-2738(95)00117-O.
- [105] C. Wolverton et A. Zunger, « Prediction of Li Intercalation and Battery Voltages in Layered vs. Cubic Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 7, p. 2424-2431, juill. 1998, doi: 10.1149/1.1838653.
- [106] J.-M. Tarascon et M. Armand, « Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries », *Nature*, vol. 414, n° 6861, p. 359-367, nov. 2001, doi: 10.1038/35104644.
- [107] Y. Mouhib, M. Belaiche, C. A. Ferdi, M. Lacham, et A. Elacham, « New technique for elaboration and characterization of a high voltage spinel LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode and theoretical investigation », *New J. Chem.*, vol. 44, n° 6, p. 2538-2546, févr. 2020, doi: 10.1039/C9NJ06126F.
- [108] Y. Mouhib, M. Belaiche, S. Briche, C. A. Ferdi, et E. Iffer, « Elaboration, characterization and first principle studies of MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials prepared from non-standard raw materials », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 3, p. 035508, déc. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aaf447.
- [109] « P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018. ISBN 3-9501031-1-2 ».
- [110] K. Momma et F. Izumi, « VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, n° 6, p. 1272-1276, 2011, doi: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [111] Grace - <https://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>.
- [112] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, et J. Joannopoulos, « Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides », *Phys. Rev. B*, vol. 56, n° 3, p. 1354-1365, juill. 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.1354.
- [113] K. S. Exner, « Constrained Ab Initio Thermodynamics: Transferring the Concept of Surface Pourbaix Diagrams in Electrocatalysis to Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries », *ChemElectroChem*, vol. 4, n° 12, p. 3231-3237, déc. 2017, doi: 10.1002/celec.201700754.
- [114] K. Reuter et M. Scheffler, « Composition, structure, and stability of RuO<sub>2</sub> as a function of oxygen pressure », *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 3, p. 035406, déc. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.65.035406.
- [115] M. Y. Saidi, J. Barker, H. Huang, J. L. Swoyer, et G. Adamson, « Electrochemical properties of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, n° 7, p. A149-A151, 2002, doi: <https://doi.org/10.1149/1.1479295>.

- [116] L. S. Cahill, R. P. Chapman, J. F. Britten, et G. R. Goward, «  $^7\text{Li}$  NMR and Two-Dimensional Exchange Study of Lithium Dynamics in Monoclinic  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 14, p. 7171-7177, avr. 2006, doi: 10.1021/jp057015+.
- [117] S. Lee et S. S. Park, « Atomistic Simulation Study of Monoclinic  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as a Cathode Material for Lithium Ion Battery: Structure, Defect Chemistry, Lithium Ion Transport Pathway, and Dynamics », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 48, p. 25190-25197, déc. 2012, doi: 10.1021/jp306105g.
- [118] J.-S. Park, J. Kim, W. B. Park, Y.-K. Sun, et S.-T. Myung, « Effect of Mn in  $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  as High Capacity Cathodes for Lithium Batteries », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 46, p. 40307-40316, nov. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b13128.
- [119] S. P. Ong *et al.*, « Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials », *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n° 9, p. 3680-3688, 2011, doi: <https://doi.org/10.1039/C1EE01782A>.
- [120] A. Castets, D. Carlier, K. Trad, C. Delmas, et M. Ménétrier, « Analysis of the  $^7\text{Li}$  NMR signals in the Monoclinic  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Phases », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 44, p. 19141-19150, nov. 2010, doi: 10.1021/jp106871z.
- [121] M. Onoda et H. Hirose, « Crystal Structures and 3d Electron Configurations for the  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Insertion Electrode System with a Semi-Double-Electron Reaction », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 81, n° 9, p. 094801, 2012, doi: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.81.094801>.
- [122] A. B. Bykov *et al.*, « Superionic conductors  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (M=Fe, Sc, Cr): Synthesis, structure and electrophysical properties », *Solid State Ion.*, vol. 38, n° 1-2, p. 31-52, 1990, doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90442-T](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90442-T).
- [123] L.-L. Zhang *et al.*, « Significantly improved electrochemical performance in  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  promoted by  $\text{SiO}_2$  coating for lithium-ion batteries », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 23, p. 12401-12408, 2012, doi: <https://doi.org/10.1021/jp301127r>.
- [124] L. S. Cahill, R. P. Chapman, C. W. Kirby, et G. R. Goward, « The challenge of paramagnetism in two-dimensional 6, 7 Li exchange NMR », *Appl. Magn. Reson.*, vol. 32, n° 4, p. 565-581, 2007, doi: <https://doi.org/10.1007/s00723-007-0046-8>.
- [125] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallogr. A*, vol. 32, n° 5, Art. n° 5, sept. 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [126] D. Morgan *et al.*, « Experimental and Computational Study of the Structure and Electrochemical Properties of  $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  Compounds with the Monoclinic and Rhombohedral Structure », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 11, p. 4684-4693, 2002, doi: <https://doi.org/10.1021/cm020348o>.
- [127] L. Wang, T. Maxisch, et G. Ceder, « Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 19, p. 195107, mai 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.195107.

- [128] D.-W. Han, S.-J. Lim, Y.-I. Kim, S. H. Kang, Y. C. Lee, et Y.-M. Kang, « Facile Lithium Ion Transport through Superionic Pathways Formed on the Surface of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  for High Power Li Ion Battery », *Chem. Mater.*, vol. 26, n° 12, p. 3644-3650, juin 2014, doi: 10.1021/cm500509q.
- [129] Y. Xia *et al.*, « Electrochemical properties of Sn-doped  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode material synthesized via a citric acid assisted sol–gel method », *J. Alloys Compd.*, vol. 652, p. 298-306, déc. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.08.234.
- [130] H. Liu *et al.*, « Synthesis and electrochemical performance of Sn-doped  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathode material for lithium ion battery by microwave solid-state technique », *J. Alloys Compd.*, vol. 543, p. 99-104, déc. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.07.077.
- [131] G. Bai, Y. Yang, et H. Shao, « Synthesis and electrochemical properties of polyhedron-shaped  $\text{Li}_3\text{V}_2-x\text{Sn}_x(\text{PO}_4)_3$  as cathode material for lithium-ion batteries », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 688, p. 98-102, janv. 2013, doi: 10.1016/j.jelechem.2012.08.018.
- [132] J. Xu, G. Chen, H. Zhang, W. Zheng, et Y. Li, « Electrochemical performance of Zr-doped  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composite cathode materials for lithium ion batteries », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 45, n° 2, p. 123-130, févr. 2015, doi: 10.1007/s10800-014-0782-z.
- [133] Y. Zhang, Z. Su, et J. Ding, « Synthesis and electrochemical properties of Ge-doped  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathode materials for lithium-ion batteries », *J. Alloys Compd.*, vol. 702, p. 427-431, avr. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.267.
- [134] P. Giannozzi *et al.*, « QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, n° 39, p. 395502, sept. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [135] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, « Special points for Brillouin-zone integrations », *Phys. Rev. B*, vol. 13, n° 12, p. 5188-5192, juin 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [136] C. Ahmani Ferdi, M. Belaiche, et E. Iffer, « Structural, electrochemical, electronic, and magnetic properties of monoclinic  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  for  $x = 3, 2, 1$  using first-principles calculations », *J. Solid State Electrochem.*, août 2020, doi: 10.1007/s10008-020-04808-7.
- [137] A. Huzayyin, S. Boggs, et R. Ramprasad, « Density functional analysis of chemical impurities in dielectric polyethylene », *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 17, n° 3, p. 926-930, juin 2010, doi: 10.1109/TDEI.2010.5492268.
- [138] W. M. Mulwa, C. N. M. Ouma, M. O. Onani, et F. B. Dejene, « Energetic, electronic and optical properties of lanthanide doped  $\text{TiO}_2$ : An ab initio LDA+U study », *J. Solid State Chem.*, vol. 237, p. 129-137, mai 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2016.02.003.
- [139] J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, et U. von Sacken, « Thermal stability of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  and  $\lambda\text{-MnO}_2$  and consequences for the safety of Li-ion cells », *Solid State Ion.*, vol. 69, n° 3, p. 265-270, août 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90415-4.

- [140] S. Kim *et al.*, « First-Principles Study of Lithium Cobalt Spinel Oxides: Correlating Structure and Electrochemistry », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 16, p. 13479-13490, avr. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b00394.
- [141] M. Nakayama, M. Kaneko, et M. Wakihara, « First-principles study of lithium ion migration in lithium transition metal oxides with spinel structure », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 40, p. 13963-13970, sept. 2012, doi: 10.1039/C2CP42154B.
- [142] F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan, et G. Ceder, « First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+ U », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 23, p. 235121, 2004, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.235121>.
- [143] S. Choi et A. Manthiram, « Synthesis and Electrochemical Properties of LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Cathodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n° 2, p. A162-A166, févr. 2002, doi: 10.1149/1.1431574.
- [144] A. Van der Ven et G. Ceder, « Electrochemical properties of spinel LiCoO<sub>2</sub> A first-principles investigation », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 2, p. 742-749, janv. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.742.
- [145] J. Heyd, G. E. Scuseria, et M. Ernzerhof, « Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential », *J. Chem. Phys.*, vol. 118, n° 18, p. 8207-8215, mai 2003, doi: 10.1063/1.1564060.
- [146] J. Klimeš, D. R. Bowler, et A. Michaelides, « Chemical accuracy for the van der Waals density functional », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, n° 2, p. 022201, déc. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/22/2/022201.
- [147] T. Brylewski *et al.*, « Microstructure and electrical properties of Mn<sub>1+x</sub>Co<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0≤x≤1.5) spinels synthesized using EDTA-gel processes », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 9, Part A, p. 13873-13882, nov. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.05.106.
- [148] J. Li, S. Xiong, X. Li, et Y. Qian, « A facile route to synthesize multiporous MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel quasi-hollow spheres with improved lithium storage properties », *Nanoscale*, vol. 5, n° 5, p. 2045-2054, févr. 2013, doi: 10.1039/C2NR33576J.
- [149] F. Tran et P. Blaha, « Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 22, p. 226401, juin 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [150] K. J. Kormondy *et al.*, « Epitaxy of polar semiconductor Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (110): Growth, structure, and characterization », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 24, p. 243708, juin 2014, doi: 10.1063/1.4885048.
- [151] H. Bordeneuve, « Etude du système Mn<sub>3-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0≤x≤3) sous forme de poudres et de céramiques. Structure, microstructure, propriétés magnétiques et électriques. Applications aux thermistances à coefficient de température négatif (C.T.N.) », phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009. Consulté le: janv. 08, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://thesesups.ups-tlse.fr/555/>

- [152] F. Zasada, J. Gryboś, P. Indyka, W. Piskorz, J. Kaczmarczyk, et Z. Sojka, « Surface Structure and Morphology of  $M[CoM']O_4$  ( $M = Mg, Zn, Fe, Co$  and  $M' = Ni, Al, Mn, Co$ ) Spinel Nanocrystals—DFT+U and TEM Screening Investigations », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 33, p. 19085–19097, août 2014, doi: 10.1021/jp503737p.
- [153] Y. Li, M. S. Wu, et C. Y. Ouyang, « The structural and electronic properties of spinel  $MnCo_2O_4$  bulk and low-index surfaces: From first principles studies », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 349, p. 510–515, sept. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.05.016.
- [154] P. Pramanik *et al.*, « Effects of Cu doping on the electronic structure and magnetic properties of  $MnCo_2O_4$  nanostructures », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, n° 42, p. 425803, sept. 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa839d.
- [155] S. Guillemet-Fritsch, C. Tenailleau, H. Bordeneuve, et A. Rousset, « Magnetic Properties of Cobalt and Manganese Oxide Spinel Ceramics », *Advances in Science and Technology*, 2010. <https://www.scientific.net/AST.67.143> (consulté le janv. 08, 2021).
- [156] R. Tholkappiyan, A. N. Naveen, S. Sumithra, et K. Vishista, « Investigation on spinel  $MnCo_2O_4$  electrode material prepared via controlled and uncontrolled synthesis route for supercapacitor application », *J. Mater. Sci.*, vol. 50, n° 17, p. 5833–5843, sept. 2015, doi: 10.1007/s10853-015-9132-8.
- [157] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press, 2005.
- [158] L. Jaswal et B. Singh, « Ferrite materials: A chronological review », *J. Integr. Sci. Technol.*, vol. 2, n° 2, Art. n° 2, juin 2014.
- [159] S. Brandriss et S. Margel, « Synthesis and characterization of self-assembled hydrophobic monolayer coatings on silica colloids », *Langmuir*, vol. 9, n° 5, p. 1232–1240, mai 1993, doi: 10.1021/la00029a014.
- [160] Feynman, R.P., Leighton, R.B. and Sands, M. (2005) *The Feynman Lectures on Physics. 2nd Edition, Chapter 34*, Addison-Wesley, Boston.
- [161] J. E. Gould, « Progress in permanent-magnet materials », *Proc. IEE - Part Power Eng.*, vol. 106, n° 30, p. 493–500, déc. 1959, doi: 10.1049/pi-a.1959.0127.
- [162] V. G. Harris *et al.*, « Ba-hexaferrite films for next generation microwave devices (invited) », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, n° 8, p. 08M911, avr. 2006, doi: 10.1063/1.2165145.
- [163] M. L. Kahn et Z. J. Zhang, « Synthesis and magnetic properties of  $CoFe_2O_4$  spinel ferrite nanoparticles doped with lanthanide ions », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, n° 23, p. 3651–3653, mai 2001, doi: 10.1063/1.1377621.
- [164] V. Ney *et al.*, « Structural and magnetic analysis of epitaxial films of Gd-doped  $ZnO$  », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 23, p. 235203, juin 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.235203.
- [165] S. Chino, S. Ogasawara, T. Miura, A. Chiba, M. Takemoto, et N. Hoshi, « Fundamental characteristics of a ferrite permanent magnet axial gap motor with segmented rotor structure

- for the hybrid electric vehicle », in *2011 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition*, Phoenix, AZ, USA, sept. 2011, p. 2805-2811. doi: 10.1109/ECCE.2011.6064146.
- [166] M. Chirca, S. Breban, C. Oprea, et M. M. Radulescu, « Design analysis of a novel double-sided axial-flux permanent-magnet generator for micro-wind power applications », in *2014 International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM)*, Bran, Romania, mai 2014, p. 472-476. doi: 10.1109/OPTIM.2014.6851030.
- [167] S. U., S. O., et J. E.J., « The impacts of magnetic treatment of irrigation water on plant, water and soil characteristics », *Agric. Water Manag.*, vol. 178, p. 21-29, déc. 2016, doi: 10.1016/j.agwat.2016.08.016.
- [168] M. C. Amiri et A. A. Dadkhah, « On reduction in the surface tension of water due to magnetic treatment », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 278, n° 1-3, p. 252-255, avr. 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.12.046.
- [169] P. E. Kazin, L. A. Trusov, D. D. Zaitsev, Yu. D. Tretyakov, et M. Jansen, « Formation of submicron-sized  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  with very high coercivity », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, n° 6, p. 1068-1072, mars 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.10.020.
- [170] A. Morisako, T. Naka, K. Ito, A. Takizawa, M. Matsumoto, et Y.-K. Hong, « Properties of Ba-ferrite/ $\text{AlN}$  double layered films for perpendicular magnetic recording media », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 242-245, p. 304-310, avr. 2002, doi: 10.1016/S0304-8853(01)01230-6.
- [171] M. J. Iqbal, M. N. Ashiq, P. Hernandez-Gomez, et J. M. Munoz, « Synthesis, physical, magnetic and electrical properties of Al-Ga substituted co-precipitated nanocrystalline strontium hexaferrite », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, n° 6, p. 881-886, mars 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.09.005.
- [172] H. Z. Wang *et al.*, « Improvement of the coercivity of strontium hexaferrite induced by substitution of  $\text{Al}^{3+}$  ions for  $\text{Fe}^{3+}$  ions », *J. Alloys Compd.*, vol. 537, p. 43-49, oct. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.05.063.
- [173] R. C. Pullar, « Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, n° 7, p. 1191-1334, sept. 2012, doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
- [174] I. Ali, M. U. Islam, M. S. Awan, M. Ahmad, M. N. Ashiq, et S. Naseem, « Effect of  $\text{Tb}^{3+}$  substitution on the structural and magnetic properties of M-type hexaferrites synthesized by sol-gel auto-combustion technique », *J. Alloys Compd.*, vol. 550, p. 564-572, févr. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.10.121.
- [175] Y. Hui, W. Cheng, G. Lin, et X. Miao, « La-Co Pair Substituted Strontium Ferrite Films With Perpendicular Magnetization », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 50, n° 7, p. 1-4, juill. 2014, doi: 10.1109/TMAG.2013.2296931.

- [176] J. Park, Y. Hong, W. Lee, B. Choi, et C. Choi, « Electronic Structure of La–Co Substituted Strontium Hexaferrite (Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) Permanent Magnet », *IEEE Magn. Lett.*, vol. 7, p. 1-3, 2016, doi: 10.1109/LMAG.2015.2501285.
- [177] T. Ben Ghzaïel, W. Dhaoui, A. Pasko, et F. Mazaleyrat, « Effect of non-magnetic and magnetic trivalent ion substitutions on BaM-ferrite properties synthesized by hydrothermal method », *J. Alloys Compd.*, vol. 671, p. 245-253, juin 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.071.
- [178] C. M. Fang, F. Kools, R. Metselaar, G. de With, et R. A. de Groot, « Magnetic and electronic properties of strontium hexaferrite SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> from first-principles calculations », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, n° 36, p. 6229-6237, août 2003, doi: 10.1088/0953-8984/15/36/311.
- [179] J. Park *et al.*, « Maximum energy product at elevated temperatures for hexagonal strontium ferrite (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) magnet », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 355, p. 1-6, avr. 2014, doi: 10.1016/j.jmmm.2013.11.032.
- [180] P. Novák, K. Knížek, M. Küpferling, R. Grössinger, et M. W. Pieper, « Magnetism of mixed valence (LaSr) hexaferrites », *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.*, vol. 43, n° 4, p. 509-515, févr. 2005, doi: 10.1140/epjb/e2005-00084-8.
- [181] L. S. I. Liyanage, S. Kim, Y.-K. Hong, J.-H. Park, S. C. Erwin, et S.-G. Kim, « Theory of magnetic enhancement in strontium hexaferrite through Zn–Sn pair substitution », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 348, p. 75-81, déc. 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2013.08.006.
- [182] V. Dixit *et al.*, « Site occupancy and magnetic properties of Al-substituted M-type strontium hexaferrite », *J. Appl. Phys.*, vol. 117, n° 24, p. 243904, juin 2015, doi: 10.1063/1.4922867.
- [183] M. Elansary, M. Belaïche, C. A. Ferdi, E. Iffer, et I. Bsoul, « New nanosized Gd–Ho–Sm doped M-type strontium hexaferrite for water treatment application: experimental and theoretical investigations », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 42, p. 25239-25259, 2020, doi: 10.1039/D0RA04722H.
- [184] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, et P. Novák, « Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides », *Phys. Rev. B*, vol. 74, n° 15, p. 155108, oct. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.155108.
- [185] J. Mohammed *et al.*, « Structural, dielectric, and magneto-optical properties of Cu<sup>2+</sup> - Er<sup>3+</sup> substituted nanocrystalline strontium hexaferrite », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 5, p. 056111, févr. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab063b.
- [186] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [187] N. Helaïli, Y. Bessekhoud, K. Bachari, et M. Trari, « Synthesis and physical properties of the CuFe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 2) solid solution », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 148, n° 3, p. 734-743, déc. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.08.042.

- [188] J. P. Singh, R. C. Srivastava, H. M. Agrawal, P. Chand, et R. Kumar, « Observation of size dependent attributes on the magnetic resonance of irradiated zinc ferrite nanoparticles », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, n° 3, p. 532-537, mai 2011, doi: 10.1016/j.cap.2010.09.009.
- [189] B. Zhao et Z. Nan, « One-pot synthesis of  $\text{ZnLaxFe}_{2-x}\text{O}_4$  clusters without any template and their possible application in water treatment », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 14, p. 6581-6586, mars 2012, doi: 10.1039/C1JM13406J.
- [190] N. Vancant, R. Abdulrahim, et S. Rajini, « Sm- Gd doped Magnesium Ferrite for E-shaped Microstrip Patch Antenna », *Int. J. Comput. Appl.*, vol. 35, n° 4, p. 975, déc. 2011.
- [191] J. M. Quintero *et al.*, « Experimental and ab initio study of the hyperfine parameters of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  with defects », *Hyperfine Interact.*, vol. 237, n° 1, p. 63, févr. 2016, doi: 10.1007/s10751-016-1229-1.
- [192] J. J. Melo Quintero, K. L. Salcedo Rodríguez, C. E. Rodríguez Torres, et L. A. Errico, « Ab initio study of the role of defects on the magnetic response and the structural, electronic and hyperfine properties of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  », *J. Alloys Compd.*, vol. 775, p. 1117-1128, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.082.
- [193] Y. Belaiche, K. Minaoui, M. Ouadou, M. Elanssary, et C. Ahmani Ferdi, « New nanosized ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) co-doped zinc ferrite: Structural, magnetic and first-principles study », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 619, p. 413262, oct. 2021, doi: 10.1016/j.physb.2021.413262.
- [194] K. Kombaiah, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, et M. Bououdina, « Optical, magnetic and structural properties of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by conventional and microwave assisted combustion method: A comparative investigation », *Optik*, vol. 129, p. 57-68, janv. 2017, doi: 10.1016/j.ijleo.2016.10.058.
- [195] I. Guetni, M. Belaiche, C. Ahmani Ferdi, M. Elansary, et I. Bsoul, « New investigation of nanosized co-doped Gd-Sm anatase  $\text{TiO}_2$  structural, magnetic, optical, and first-principles study », *Appl. Phys. A*, vol. 126, n° 9, p. 721, août 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03919-2.
- [196] W. Schiessl *et al.*, « Magnetic properties of the  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  spinel », *Phys. Rev. B*, vol. 53, n° 14, p. 9143-9152, avr. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.53.9143.
- [197] D. J. Singh, M. Gupta, et R. Gupta, « Density-functional description of spinel  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 20, p. 205102, avr. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.205102.
- [198] H. H. Hamdeh, J. C. Ho, S. A. Oliver, R. J. Willey, G. Oliveri, et G. Busca, « Magnetic properties of partially-inverted zinc ferrite aerogel powders », *J. Appl. Phys.*, vol. 81, n° 4, p. 1851-1857, févr. 1997, doi: 10.1063/1.364068.

- [199] R. Tholkappiyan et K. Vishista, « Influence of lanthanum on the optomagnetic properties of zinc ferrite prepared by combustion method », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 448, p. 177-183, sept. 2014, doi: 10.1016/j.physb.2014.04.022.
- [200] A. D. Becke et E. R. Johnson, « A simple effective potential for exchange », *J. Chem. Phys.*, vol. 124, n° 22, p. 221101, juin 2006, doi: 10.1063/1.2213970.
- [201] F. Tran et P. Blaha, « Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 22, p. 226401, juin 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [202] H.-T. Jeng et G. Y. Guo, « First-principles investigations of the magnetocrystalline anisotropy in strained Co-substituted magnetite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 239, n° 1, p. 88-90, févr. 2002, doi: 10.1016/S0304-8853(01)00559-5.
- [203] D. Fritsch et C. Ederer, « Epitaxial strain effects in the spinel ferrites CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from first principles calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 10, p. 104117, sept. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.104117.
- [204] D. Fritsch et C. Ederer, « First-principles calculation of magnetoelastic coefficients and magnetostriction in the spinel ferrites CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> », *Phys. Rev. B*, vol. 86, n° 1, p. 014406, juill. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.014406.
- [205] B. S. Holinsworth *et al.*, « Chemical tuning of the optical band gap in spinel ferrites: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vs NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 8, p. 082406, août 2013, doi: 10.1063/1.4818315.

## Production Scientifiques

---

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont fait l'objet de 9 articles scientifiques publiés dans des journaux internationaux présentés ci-dessous:

1. **C. Ahmani Ferdi**, M. Belaiche, et E. Iffer, « Structural, electrochemical, electronic, and magnetic properties of monoclinic  $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  for  $x=3, 2, 1$  using first-principles calculations », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 25, n° 1, p. 301-313, Jan. 2021, DOI: 10.1007/s10008-020-04808-7.
2. **C. Ahmani Ferdi**, M. Belaiche, et E. Iffer, “Investigation of tetravalent cation doping with ( $\text{M} = \text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ , and  $\text{Ge}^{4+}$ ) on the electrochemical properties of monoclinic  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  using first-principles calculations” *Journal of the Electrochemical Society* (newly accepted 2021).
3. Y. Mouhib, M. Belaiche, **C. Ahmani Ferdi**, M. Lacham, et A. Elacham, « New technique for elaboration and characterization of a high voltage spinel  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  cathode and theoretical investigation », *New J. Chem.*, vol. 44, n° 6, p. 2538-2546, févr. 2020. DOI: 10.1039/C9NJ06126F.
4. Y. Mouhib, M. Belaiche, S. Briche, **C. Ahmani Ferdi**, et E. Iffer, « Elaboration, characterization and first principle studies of  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  nanomaterials prepared from non-standard raw materials », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 3, p. 035508, déc. 2018. DOI : 10.1088/2053-1591/aaf447.
5. M. Elansary, M. Belaiche, **C. Ahmani Ferdi**, E. Iffer, et I. Bsoul, « New nanosized Gd–Ho–Sm doped M-type strontium hexaferrite for water treatment application: experimental and theoretical investigations », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 42, p. 25239-25259, 2020. DOI : 10.1039/d0ra04722h.
6. E. abadila Iffer, M. Belaiche, **C. Ahmani Ferdi**, M. Elansary, A.K. Sunar, Y. Wang, Y. Cao, « Monoclinic  $\alpha\text{-NaVOPO}_4$  as cathode materials for sodium-ions batteries: Experimental and DFT investigation », *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, p. 1703–1719, 2021. DOI: 10.1002/er.5835.
7. Guetni, M. Belaiche, **C. Ahmani Ferdi**, M. Elansary, et I. Bsoul, « New investigation of nanosized co-doped Gd-Sm anatase  $\text{TiO}_2$  structural, magnetic, optical, and first-principles study », *Appl. Phys. A*, vol. 126, n° 9, p. 721, août 2020. DOI : 10.1007/s00339-020-03919-2.
8. M. Elansary, M. Belaiche, **C. Ahmani Ferdi**, E. Iffer, et I. Bsoul, « Novel ferrimagnetic nanomaterial  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Gd}_y\text{Sm}_z\text{Fe}_{(12-(z+y))}\text{O}_{19}$  for recording media applications : experimental and theoretical investigations », *RSC NJC*, 2021. DOI : 10.1039/D1NJ00938A

9. Y. Belaiche, K. Minaoui, M. Ouadou, M. Elansary, **C. Ahmani Ferdi**, « New nanosized ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) co-doped zinc ferrite: Structural, magnetic and first-principles study », *Physica B: Condensed Matter*, 2021. DOI : 10.1016/j.physb.2021.413262

## RÉSUMÉ

Cette thèse présente une étude théorique de modélisation de plusieurs matériaux à base d'oxyde spinelle, de phosphates, de ferrites et d'hexaferrites en utilisant des méthodes de calculs de premiers principes dans le cadre de la théorie de fonctionnelle de la densité. La méthode des pseudo-potentiels de type ondes augmentées par projecteur (PAW) a été utilisée pour l'optimisation géométrique des systèmes étudiés, tandis que la méthode tout électron des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) a été utilisée pour le calcul des énergies totales ainsi que les propriétés magnétiques, électrochimiques et électroniques des systèmes étudiés. La combinaison entre ces deux méthodes utilisées a donné lieu à des résultats en très bon accord avec les résultats expérimentaux issus des travaux de notre équipe de recherche et/ou de la littérature. Le premier objectif de cette thèse vise à mieux comprendre les différents mécanismes régissant des propriétés électrochimiques des systèmes ( $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $x = 3, 2, 1$ ), ainsi que l'origine de l'amélioration de leurs performances électrochimiques lors du dopage avec des cations métalliques tétravalents ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ). L'étude théorique inclut aussi des oxydes métalliques de structure spinelle tel que l'oxyde spinelle de cobalt au lithium ( $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ,  $x = 0, 1, 2$ ) et l'oxyde spinelle de cobalt au manganèse ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ). Le deuxième objectif consiste en l'étude théorique des ferrites de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), des ferrites de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) et hexaferrite de strontium ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) ainsi que les effets du dopage de ces systèmes avec divers éléments terres rares ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  et  $\text{La}^{2+}$ ) sur leurs propriétés, afin de mieux comprendre et interpréter les données expérimentales établies par notre équipe de recherche et/ou issues de la littérature. Ces matériaux présentent un intérêt majeur sur les plans scientifique et industriel et sont des candidats très prometteurs pour des applications dans la nouvelle génération des batteries Li-ion et les nouveaux nanomatériaux magnétiques.

**Mot clés :** Batteries Li-ion, matériaux magnétiques, phosphates, oxydes spinelles, ferrites, calculs *ab initio*, méthode FP-LAPW

## ABSTRACT

The present thesis presents a theoretical modeling study of systems of spinel oxides, phosphates, ferrites and hexaferrites using first-principles calculations within the density functional theory. The projector augmented wave (PAW) method was used for the geometrical optimization of the studied systems, while the all-electron linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method was used for the calculation of the total energies as well as the magnetic, electrochemical and electronic properties of the studied systems. The combination of these two methods has led to results in very good agreement with the experimental results from our research team and/or from the literature. The first objective of this thesis is to better understand the different mechanisms governing the electrochemical properties of the systems ( $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $x = 3, 2, 1$ ), as well as the origin of the improvement of their electrochemical performances when doped with tetravalent metal cations ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ). The theoretical study also includes metal oxides of spinel structure such as lithium cobalt spinel oxide ( $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ,  $x = 0, 1, 2$ ) and manganese cobalt spinel oxide ( $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ). The second objective consists on the theoretical study of zinc ferrite ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) and strontium hexaferrite ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) as well as the effects of doping these systems with various rare earth elements ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{La}^{2+}$ ) on their properties, in order to better understand and interpret the experimental data established by our research team and/or from the literature.

These materials are of major scientific and industrial interest and are very promising candidates for applications in the new generation of Li-ion batteries and novel magnetic nanomaterials.

**Keywords :** Li-ion Batteries, magnetic materials, phosphates, spinel oxides, ferrites, *ab initio*, FP-LAPW method.