

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

Thèse de Doctorat en Sciences

Présentée par

Mme SADOUKI Hakima

Spécialité: Sciences Physiques

Option: Sciences des Matériaux

Intitulé

**Étude *ab-initio* du ferromagnétisme dans les
chalcogénures de métaux-alcalins demi-
métalliques de type MS (M=Li, Na, K)**

Soutenue le 06/02/2019

Devant le jury composé de :

Président : *AMERI Mohammed* *Professeur, U. SBA*

Examineurs: *AMARI Sihem* *MCA, U. Chlef*
BOUADJEMI Bouabdellah *MCA, U. Mostaganem*
BENSTALI Wissam *MCA, U. Mostaganem*
ABBAR Boucif *Professeur, U. SBA*

Encadreur : *BOUHAFS Bachir* *Professeur, U. SBA*

Année universitaire 2018-2019

Dédicace

Je dédie cette thèse de doctorat à :

A mes très chers parents

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime,
et le respect que j'ai toujours pour vous. Ce travail et le fruit de vos sacrifices le long de ces années.*

A mon très cher mari

*Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel m'ont permis de réussir mes études. Ce travail soit témoignage
de ma reconnaissance.*

A mes enfants

*Cette humble dédicace ne saurait exprimer mon grand amour, que dieu vous procure bonne santé et long
vie.*

A tous les êtres qui me sont chers

A tous ceux qui ont apporté leur contribution pour la réalisation de cette thèse

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse de doctorat a été effectué dans le laboratoire de Modélisation et Simulation en Science des Matériaux (LMSSM) de l'Université DJILLALI Liabès de Sidi Bel-Abbès.

J'exprime ma gratitude à Monsieur AMERI Mohammed, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, qui a bien voulu présider le jury de cette soutenance de doctorat en Sciences Physiques.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur ABBAR Boucif, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, Monsieur BOUADJEMI Bouabdellah et Monsieur BENSTAALI Wissam, Maîtres de Conférences à l'Université de Mostaganem, ainsi qu'à Madame AMARI Sihem, Maître de Conférences à l'Université de Chlef, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être examinateurs, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon Directeur de thèse Monsieur BOUHAFS Bachir, Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès. Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je profite à exprimer un très vif merci à ma famille pour leur soutien constant et leurs encouragements.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à tous les membres du laboratoire LMSSM pour l'aide dans la réalisation de cette thèse

Enfin, je remercie tous mes amis et collègues qui ont toujours été là pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide.

الملخص (بالعربية) :

لقد تم حساب الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية للمركبات كالكوجينيدات معدنية قلووية NaX , LiX , KX , حيث $X = (\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$. باستخدام طريقة الموجات المستوية المعدلة الخطية للجهد تام (FP-LAPW) من خلال تقريب الميل الأتجاهي المعمم (GGA) للجهد التبادلي الترابطي. باستخدام برنامج (code-WIEN2K) في حساباتنا. لقد تم دراسة هذه المركبات في عدة هياكل بلورية مختلفة CsCl , NaCl zinc-blende, NiAs و $Pnma$.

قد أظهرت الخصائص الإلكترونية للمركبات أن التركيب الملح الجبري هو التركيب المستقر. وقد وجدنا أيضا أن المركبات هي شبه معدنية، مع وجود عزو مغناطيسي تحت الظروف العادية وتحت الضغط المرتفع في تركيبها الثلاث التي درست في هذا البحث. وأظهرت حساباتنا أن طريقتي $GGA-PBE$ و $mBJ-GGA-PBE$ كانتا أفضل في التنبؤ بقيمة ثابت الشبكة في تركيب NaCl مركب فإن المقارنة بين الطرق المختلفة للحسابات أظهرت أن طريقة كانت أفضل في التنبؤ للثوابت البلورية، معاملات الانضغاطية كثافة الحالات و بنية حسابات الطاقة لهذه المركبات الثنائية، النتائج المحصلة عليهما كانت متوافقة مع النتائج التجريبية و النظرية الأخرى.

الكلمات الرئيسية: نظرية الدالة الوظيفية لكثافة (Density Functional Theory, DFT); نصف المعادن. فرومغناطيسية. القلوبات الفلزية المعدنية.

Résumé (en Français) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés chalcogénures à base de métaux alcalins : NaX , KX et LiX avec $X = (\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$. Ces composés ont été calculés dans différentes phases cristallines: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs ($B8_1$), WZ (B4) et $Pnma$ en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) et l'approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA-PBE) pour l'énergie et le potentiel d'échange-corrélation. Les paramètres de maille, les modules de compressibilités, leurs dérivées premières par rapport à la pression et les paramètres internes calculés sont en bon accord avec d'autres données théoriques. La structure de bande électronique et la densité d'états montrent qu'il se produit un caractère demi-métallique et magnétique, qui peut être attribué à la présence des orbitales de type p polarisée en spin dans les éléments du groupe VI. Les composés binaires NaX , KX et LiX présentent un caractère demi-métallique, avec un moment magnétique entier de $1 \mu_B$ par unité de formule et des gaps demi-métalliques.

Les mots clés : Théorie fonctionnelle de la densité; Demi-métaux; Ferromagnétisme ; Métaux alcalins; Chalcogénures.

Abstract (en Anglais) :

First-principles full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT) is used to investigate the structural, electronic and magnetic properties of NaX, KX, and LiX with X=(S, Se, Te) alkali-metal chalcogenides binary compounds. These compounds in different crystalline phases: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8₁), WZ (B4) and *Pnma* were calculated within the generalized gradient approximation (GGA-PBE) and the modified Becke-Johnson approach (mBJ-GGA-PBE) for the exchange-correlation energy and potential. The calculated lattice parameters, bulk moduli, their first-pressure derivatives and internal parameters are in good agreement with the other theoretical data. The electronic band structure and density of states show that half-metallic and magnetic character arises, which can be attributed to the presence of spin polarized *p* orbitals in the group VI elements. The NaX, KX, and LiX binary compounds show half-metallic character with an integer magnetic moment of 1 μ_B per formula unit and half-metallic gaps.

Keywords : Density functional theory; Half-metals; Ferromagnetism; Alkali metals; Chalcogenides

Sommaire

Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xii
Chapitre I : Introduction générale	1
Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs	6
I. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde	7
I.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	8
I.2. L'approximation de Hartree-Fock	9
II. La théorie de la fonctionnelle de la densité	10
II.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	11
II.2. Les équations de Kohn-Sham	12
II.3. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	13
II.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	13
II.3.1. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	14
II.3.2. La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE)	14
Chapitre III : La méthode FP-LAPW	17
I. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	18
I.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	18
I.2. Le principe de la méthode LAPW	20
I.3. Les rôles des énergies de linéarisation	22
II. Amélioration de la méthode FP-LAPW	22
II.1. Les fenêtres d'énergie multiple	22
II.2. Développement en orbitales locales	23
III. La méthode LAPW+LO	23
IV. La méthode APW+lo	24
IV.1. Le concept de la méthode FP-LAPW	24

IV.2. Le code WIEN2K	25
IV.2.1. L'initialisation	25
IV.2.2. Le calcul auto-cohérent (Self-Consistent)	26
IV.2.2. La détermination des propriétés	26
Chapitre IV : Résultats et Interprétations	28
IV.1 Introduction	29
IV.2 Détails de calcul	30
IV.3 Résultats et discussions	34
IV.3.1 Les propriétés structurales des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te)	34
IV.3.1.1 Les propriétés structurales des composés LiX (X=S, Se, Te)	34
IV.3.1.2 Les propriétés structurales des composés NaX (X=S, Se, Te)	38
IV.3.1.3 Les propriétés structurales des composés KX (X=S, Se, Te)	41
IV.3.2 Les propriétés magnétiques des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te)	45
IV.3.2.1 Les propriétés magnétiques des composés LiX (X=S, Se, Te)	45
IV.3.2.2 Les propriétés magnétiques des composés NaX (X=S, Se, Te)	48
IV.3.2.3 Les propriétés magnétiques des composés KX (X=S, Se, Te)	51
IV.3.3 La structure de bande des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te)	54
IV.3.3.1 La structure de bande des composés LiX (X=S, Se, Te)	57
IV.3.3.2 La structure de bande des composés NaX (X=S, Se, Te)	60
IV.3.3.3 La structure de bande des composés KX (X=S, Se, Te)	64
IV.3.4 La densité d'états des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te)	68
IV.3.4.1 La densité d'états des composés LiX (X=S, Se, Te)	68
IV.3.4.2 La densité d'états des composés NaX (X=S, Se, Te)	70
IV.3.4.3 La densité d'états des composés KX (X=S, Se, Te)	71
IV.3.5 La densité de charge des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te)	74
IV.3.5.1 La densité de charge des composés LiX (X=S, Se, Te)	74
IV.3.5.2 La densité de charge des composés NaX (X=S, Se, Te)	77

IV.3.5.3 La densité de charge des composés KX (X=S, Se, Te)	79
<u>Conclusion générale</u>	<u>82</u>
<u>Les références bibliographiques</u>	<u>86</u>

Liste des figures

<i>Fig. III.1.1 : Potentiel «Muffin-Tin» (MT).....</i>	18
<i>Fig. III.2.1 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.....</i>	23
<i>Fig. III.3.1 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (WIEN2K [85])......</i>	27
<i>Fig. IV.2.1: Les différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), NiAs, wurtzite (WZ) et Pnma.....</i>	33
<i>Fig. IV.3.1.1: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des composés (a) LiS, (b) LiSe, et (c) LiTe dans les phases NaCl, CsCl, ZB, NiAs, WZ, et Pnma.</i>	36
<i>Fig. IV.3.1.2: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans les phases NaCl, CsCl, ZB, NiAs, WZ, et Pnma.</i>	39
<i>Fig. IV.3.1.3: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans les phases NaCl, CsCl, ZB, NiAs, WZ, et Pnma.</i>	43
<i>Fig. IV.3.2.1: La variation du moment magnétique totale μ_{tot} et par atome μ_S, μ_{Se}, et μ_{Te} en fonction de la longueur de liaison des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans la phase ZB en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) indique la longueur de liaison à l'équilibre.</i>	47
<i>Fig. IV.3.2.2: La variation du moment magnétique total μ_{tot} et par atome μ_S, μ_{Se}, et μ_{Te} en fonction de la longueur de liaison des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans la phase ZB en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) indique la longueur de liaison à l'équilibre.</i>	50
<i>Fig. IV.3.2.3: La variation du moment magnétique total μ_{tot} et par atome μ_S, μ_{Se}, et μ_{Te} en fonction de la longueur de liaison des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans la phase ZB en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) indique la longueur de liaison à l'équilibre.</i>	53
<i>Fig. IV.3.3.1: Diagrammes de bandes d'énergie pour (a) un métal, (b) un semi-conducteur, (c) un semi-métal et (d) un demi-métal. (X. L. Wang (2008), Réf. [100])......</i>	54
<i>Fig. IV.3.3.2 : La zone de Brillouin (BZ) des structures cristallines zinc-blende (ZB) (en haut) et wurtzite (WZ) (en bas)......</i>	56
<i>Fig. IV.3.3.3: Calcul spin-polarisé des structures de bandes des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans la phase ZB calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux</i>	

<i>approximations GGA-PBE (trait tiré) et mBJ-GGA-PBE (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.</i>	<i>57</i>
Fig. IV.3.3.4: <i>Calcul spin-polarisé des structures de bandes des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans la phase WZ calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBE (trait tiré) et mBJ-GGA-PBE (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.</i>	<i>58</i>
Fig. IV.3.3.5: <i>La variation des gaps direct E_g (Γ-Γ) et indirect E_g (Γ-X) et du gap demi-métallique (gap DM) dans la direction des spins majoritaires en fonction du rapport des volumes V/V_0 (V_0: Volume d'équilibre) des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans la phase ZB en utilisant mBJ-GGA-PBE.</i>	<i>59</i>
Fig. IV.3.3.6: <i>Calcul spin-polarisé des structures de bandes des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans la phase ZB calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBE (trait tiré) et mBJ-GGA-PBE (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.</i>	<i>61</i>
Fig. IV.3.3.7: <i>Calcul spin-polarisé des structures de bandes des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans la phase WZ calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBE (trait tiré) et mBJ-GGA-PBE (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.</i>	<i>62</i>
Fig. IV.3.3.8: <i>La variation des gaps direct E_g (Γ-Γ) et indirect E_g (Γ-X) et du gap demi-métallique (gap DM) dans la direction des spins majoritaires en fonction du rapport des volumes V/V_0 (V_0: Volume d'équilibre) des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans la phase ZB en utilisant mBJ-GGA-PBE.</i>	<i>63</i>
Fig. IV.3.3.9: <i>Calcul spin-polarisé des structures de bandes des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans la phase ZB calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBE (trait tiré) et mBJ-GGA-PBE (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.</i>	<i>65</i>
Fig. IV.3.3.10: <i>Calcul spin-polarisé des structures de bandes des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans la phase WZ calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBE (trait tiré) et mBJ-GGA-PBE (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.</i>	<i>66</i>
Fig. IV.3.3.11: <i>La variation des gaps direct E_g (Γ-Γ) et indirect E_g (Γ-X) et du gap demi-métallique (gap DM) dans la direction des spins majoritaires en fonction du rapport des volumes</i>	

V/V_0 (V_0 : Volume d'équilibre) des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans la phase ZB en utilisant mBJ-GGA-PBE.	67
Fig. IV.3.4.1: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans la phase ZB en utilisant GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.....	68
Fig. IV.3.4.2: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans la phase WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.....	69
Fig. IV.3.4.3: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans la phase ZB en utilisant GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.....	70
Fig. IV.3.4.4: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans la phase WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.	71
Fig. IV.3.4.5: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans la phase ZB en utilisant GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.....	72
Fig. IV.3.4.6: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans la phase WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.....	73
Fig. IV.3.5.1: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de spin ($\rho\uparrow\rho\downarrow$) en utilisant GGA-PBE dans le plan (110) des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans les deux phases ZB (à gauche) et WZ (à droite).	75
Fig. IV.3.5.2: Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale en utilisant GGA-PBE le long de la direction de liaison des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans les deux phases ZB et WZ.	76

Fig. IV.3.5.3: *Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de spin ($\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}$) en utilisant GGA-PBE dans le plan (110) des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans les deux phases ZB (à gauche) et WZ (à droite). 77*

Fig. IV.3.5.4: *Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale en utilisant GGA-PBE le long de la direction de liaison des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans les deux phases ZB et WZ. 78*

Fig. IV.3.5.5: *Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de spin ($\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}$) en utilisant GGA-PBE dans le plan (110) des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans les deux phases ZB (à gauche) et WZ (à droite). 80*

Fig. IV.3.5.6: *Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale en utilisant GGA-PBE le long de la direction de liaison des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans les deux phases ZB et WZ. 81*

Liste des tableaux

Tableau IV.1.1 : Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments.... 30

Tableau IV.2.1 : Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), NiAs, wurtzite (WZ), et Pnma..... 32

Tableau IV.3.1.1: Les valeurs des calculs non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP), en utilisant GGA-PBE, des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), b/a , c/a), positions Wyckoff (x , z) optimisées, modules de compressibilité B (GPa) et leurs dérivés (B'), énergies de cohésion (E_c en eV/atome) et la différence d'énergie entre les états SP et NSP, ΔE^{SP-NSP} (en meV/f.u.) pour les composés LiX ($X= S, Se$ et Te) dans les différentes phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B81), WZ (B4) et Pnma, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles. 37

Tableau IV.3.1.2: Les valeurs des calculs non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP), en utilisant GGA-PBE, des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), b/a , c/a), positions Wyckoff (x , z) optimisées, modules de compressibilité B (GPa) et leurs dérivés (B'), énergies de cohésion (E_c en eV/atome) et la différence d'énergie entre les états SP et NSP, ΔE^{SP-NSP} (en meV/f.u.) pour les composés NaX ($X= S, Se$ et Te) dans les différentes phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B81), WZ (B4) et Pnma, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.. 40

Tableau IV.3.1.3: Les valeurs des calculs non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP), en utilisant GGA-PBE, des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), b/a , c/a), positions Wyckoff (x , z) optimisées, modules de compressibilité B (GPa) et leurs dérivés (B'), énergies de cohésion (E_c en eV/atome) et la différence d'énergie entre les états SP et NSP, ΔE^{SP-NSP} (en meV/f.u.) pour les composés KX ($X= S, Se$ et Te) dans les différentes phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B81), WZ (B4) et Pnma, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles. 44

Tableau IV.3.2.1: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_X (en μ_B /atome) pour les composés LiX ($X = S, Se$ et Te) dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B81), WZ (B4) et Pnma en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles..... 46

Tableau IV.3.2.2: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_X (en μ_B /atome) pour les composés NaX ($X = S, Se$ et Te) dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2),

ZB (B3), NiAs (B8 ₁), et WZ (B4) en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.....	49
Tableau IV.3.2.3: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_X (en μ_B /atome) pour les composés KX (X = S, Se et Te) dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8 ₁), et WZ (B4) en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.....	52
Tableau IV.3.3.1: Les valeurs du gap demi-métallique (gap demi-métallique DM ou spin flip gap), et du gap fondamental (E_g) obtenues à partir des structures de bandes dans la direction de spin majoritaire des composés LiX (X = S, Se et Te) dans les trois phases NaCl, ZB et WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.	60
Tableau IV.3.3.2: Les valeurs du gap demi-métallique (gap demi-métallique DM ou spin flip gap), et du gap fondamental (E_g) obtenues à partir des structures de bandes dans la direction de spin majoritaire des composés LiX (X = S, Se et Te) dans les trois phases NaCl, ZB et WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.	64
Tableau IV.3.3.3: Les valeurs du gap demi-métallique (gap demi-métallique DM ou spin flip gap), et du gap fondamental (E_g) obtenues à partir des structures de bandes dans la direction des spins majoritaires des composés KX (X = S, Se et Te) dans les trois phases NaCl, ZB et WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.....	67

Chapitre I : Introduction générale

Les matériaux magnétiques demi-métalliques présentent un très grand intérêt pour la science des matériaux grâce à leurs propriétés électroniques et magnétiques. La découverte de ces matériaux a ouvert des possibilités inattendues pour l'évolution d'un nouveau domaine, qui connaît un développement rapide, l'électronique de spin ou spintronique, basée sur le spin de l'électron plutôt que sur sa charge.

Les ferromagnétiques (FM) demi-métalliques (DM) avec deux polarisations de spin, ou une est métallique et l'autre est semi-conducteur, possède 100% de polarisation de spin au niveau de Fermi. Cette caractéristique rend les études des ferromagnétiques DM intéressantes et applicables dans les dispositifs de spintronique. D'autres paramètres importants des ferromagnétiques DM de type *sp* comme les constantes d'échange et la température de Curie ont été étudiés. Ces études ont inspiré des recherches de nouveaux matériaux de la famille I^A-VI ferromagnétiques DM avec des phases ZB, NaCl et wurtzite.

Zhang [1] a rapporté que les composés LiC, NaC, et KC dans la phase zinc-blende (ZB) sont des ferromagnétiques DM. Les composés LiS, NaS, et KS à base des éléments de métaux alcalins, tels que Li, Na, et K ont été étudiés par Gao *et al.* [2], où ils se sont révélés être des matériaux ferromagnétiques DM dans la phase wurtzite (WZ). Récemment, Gao *et al.* [3] ont présenté une étude théorique sur les composés à base de métaux alcalins de type MS (M = Li, Na et K) et ils ont prédit que toutes les phases ZB, WZ et NaCl, sauf pour LiS dans la phase NaCl, sont des ferromagnétiques DM avec un moment magnétique entier de $1.00 \mu_B$ par unité de formule. La demi-métallicité provient de l'hybridation entre les états S $3p$ et les états Li $2s$, Na $3s$ et K $4s$ et les états Li $2p$, Na $3p$ et K $4p$.

En outre, il est bien connu que les ferromagnétiques avec moment magnétique important donneraient lieu à plus de flux parasite, qui peut conduire à plus de pertes d'énergie dans les dispositifs. Les pertes d'énergie sont les énergies qui perturbent la structure de domaine. Alors que les ferromagnétiques DM de type *sp* tels que LiS, NaS et KS sont plus significatives, car ils possèdent des petites valeurs du moment magnétique de l'ordre de $1 \mu_B$ par unité de formule [4, 5]. Récemment, Sieberer *et al.* [4] et Volnianska *et al.* [6] ont trouvé le ferromagnétisme DM dans la phase ZB de plusieurs composés de type II^A-V. Ces composés ne contiennent pas d'atomes de métaux de transition; Par conséquent, le mécanisme du ferromagnétisme est différent à la fois du double échange et de l'échange *p-d* qui sont importants dans les composés

magnétiques à base de métaux de transition $3d$. Dans cette classe de matériaux, le rôle crucial est joué par la polarisation de spin des états p des anions.

Depuis la première prédiction des ferromagnétiques demi-métalliques (DMF) par Groot en 1983 [7, 8], tel que NiMnSb [9], CrO₂ [10] et beaucoup d'autres matériaux, les matériaux demi-métalliques (DM) sont recommandés dans la fabrication de dispositifs spintronique [11-13]. Ces matériaux présentent en même temps un caractère métallique dans une direction de spin et un caractère semi-conducteur (ou isolant) dans l'autre direction.

Les matériaux DM ont attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de leurs propriétés importantes et intéressantes [14-16]. En réalité, plusieurs études sur les matériaux demi-métalliques ont été axées sur les systèmes d'alliage de type Heusler. Un certain nombre de ces alliages ont été prédits être demi-métalliques sur la base de calculs de premier-principe.

Au cours des deux dernières décennies, les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des composés de type XMnSb (X = Ni, Co) [17], Co₂MnZ (Z = Si, Ga, Ge, Sn) [18, 19], Mn₂VZ (Z=Al, Ga, Si) [20, 21] et Co₂MnZ (Z=Al, Ga) [22] ont été étudiés expérimentalement en détail.

Le magnétisme dans des systèmes ne contenant pas d'ions de métaux de transition ou de terres rares était prévu dans une grande variété de systèmes et de nombreux travaux ont été réalisés sur de nombreux aimants de type sp [23-30]. Kusakabe *et al.* [31] ont étudié les pnictides à base de Ca (CaP, CaAs et CaSb) dans la phase ZB, et ont prédit qu'en l'absence de tout élément de métaux de transition, que ces composés appartiennent à la classe des ferromagnétiques DM. En utilisant la méthode FP-LAPW et l'approximation GGA, Gao *et al.* [32] et Moradi *et al.* [33] ont calculé la structure électronique et les propriétés magnétiques d'une série de composés LiS, NaS et KS dans les deux phases NaCl et ZB.

Ces systèmes représentent une classe inhabituelle de matériaux ferromagnétiques où l'ordre magnétique est porté par les orbitales de type p des anions, ce qui rend ces systèmes attractifs non seulement comme matériaux pour des applications possibles mais aussi comme modèles pour l'étude de nouveaux mécanismes de formation du ferromagnétisme [23-26].

Pour le meilleur de nos connaissances, les chalcogénures de lithium tels que LiS, LiSe et LiTe n'ont pas été étudiés théoriquement ou expérimentalement à l'exception des travaux théoriques réalisés par Gao *et al.* [32] et Moradi *et al.* [33] pour calculer les propriétés du composé LiS.

La découverte du magnétisme dans une grande variété de composés et d'alliages qui ne contiennent pas d'ions de métaux de transition ou de terres rares a suscité un intérêt accru pour la recherche de nouveaux matériaux magnétiques [34-38]. Les matériaux ferromagnétiques DM présentent deux natures différentes selon les deux directions de spin, où l'une est métallique et l'autre est semi-conducteur, ce qui conduit à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi. Cette caractéristique rend les matériaux ferromagnétiques DM intéressants et applicables dans les dispositifs de type spintronique.

Une tendance similaire a été suggérée dans les composés hypothétiques comme les carbures à base de métaux alcalino-terreux dans la phase ZB [39]. Zhang *et al.* [40] ont prédit que les composés CaC, SrC et BaC dans la phase WZ sont des ferromagnétiques DM. Une autre classe importante de matériaux qui ne contiennent pas d'atomes de métaux de transition, connue sous le nom de matériaux d^0 , mais peu étudiée, à été étudiée par Gao *et al.* [41], pour chercher le magnétisme dans les pnictides à base des éléments alcalino-terreux de type MX (M = Ca, Sr, Ba et X = N, P, As). Dans cette série de matériaux, le caractère demi-métallique se manifeste que dans la phase NaCl des composés CaN, SrN et BaN. Comme il a été mentionné ci-dessus, l'origine de ce magnétisme peut être attribuée à la polarisation de spin des états N $2p$.

Récemment, Han *et al.* [42] ont rapporté les propriétés magnétiques du composé AlN dopé par les éléments Li, Na et K. Ils ont trouvé que l'énergie totale calculée avec polarisation de spin est minimale qu'à celle sans polarisation de spin, ce qui indique que le composé AlN dopé par des éléments comme Li, Na et K favorisent l'état de polarisation de spin. De plus, leurs résultats indiquent que le composé AlN dopé Li, Na et K est probablement demi-métallique de type p .

Par ailleurs, peu d'études ont été menées pour déterminer les propriétés des chalcogénures à base de sodium de type NaX (X = S, Se et Te). En utilisant la méthode FP-LAPW basée sur l'approximation GGA, Gao *et al.* [32] ont calculés les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la MS (M = K, Li et Na) dans la phase ZB et NaCl. Ils ont obtenu que seuls les composés NaS et KS dans la phase NaCl sont DM. Ahmadian *et al.* [43] ont calculés les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux de type NaX (X = O, S, Se, Te et Po) dans les phases NaCl, NiAs et ZB en utilisant l'approximation GGA. Ils ont trouvé que les composés NaX (X = S, Se et Te), sauf pour la phase NiAs, sont DM dans les deux phases ZB et NaCl. Moradi *et al.* [33] ont aussi déterminé les propriétés magnétiques des composés MS (M = Na, K et Li) dans la phase WZ en utilisant les calculs de premiers-principe basés sur la DFT. Ils ont trouvé que ces composés MS sont DM.

Peu d'études ont été menées pour déterminer les propriétés des composés KS, KSe et KTe. En utilisant la méthode FP-LAPW basée sur l'approximation GGA, Gao *et al* [32] ont calculés les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés KS et NaS dans les phases NaCl et ZB. Ils ont obtenu que seul le composé KS dans la phase NaCl soit DM. Moradi *et al.* [33] ont déterminé les propriétés magnétiques des composés KS et NaS dans la phase WZ en utilisant les calculs de premiers-principe basés sur la méthode pseudo-potential auto-cohérente. Ils ont trouvé que les composés MS sont DM-FM. En utilisant GGA-PBE, Rostami *et al.* [44], ont calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés KSe et KTe dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB et NiAs.

Afin de chercher plus de matériaux DM, dans notre travail, nous avons effectué un calcul du premier-principe sur la série des composés MX (M=Li, Na, K, et X = S, Se et Te) dans six phases différentes: NaCl, CsCl, ZB, NiAs, WZ et *Pnma*.

Le but essentiel de ce travail est de déterminer les propriétés magnétiques des composés choisis puis soumettre les résultats trouvés à la comparaison avec ceux de l'expérience et éventuellement, avec ceux trouvés par le biais d'autres méthodes. Notre travail se présente de la façon suivant :

Le deuxième chapitre traite d'une manière plus ou moins détaillée la théorie de la densité fonctionnelle depuis sa découverte jusqu'à sa contribution à l'étude des propriétés des différents composés. Par ailleurs, un aperçu relatif aux méthodes de calcul à base de cette théorie.

Quant au troisième chapitre, il est entièrement consacré à la méthode linéaire des ondes planes augmentées avec potentiel total (FP-LAPW); puisque l'ensemble des calculs effectués dans le cadre de cette thèse ont été réalisés avec cette méthode.

Enfin le quatrième chapitre donnera une revue de résultats obtenus et de leurs interprétations et on terminera par une conclusion.

Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs

I. L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde

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

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{II.1}$$

où:

E : Energie totale du système

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre)

H : L'opérateur Hamiltonien donné par la relation suivante

$$H = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad \text{II.2}$$

\hat{T}_n : L'énergie cinétique des noyaux

\hat{T}_e : L'énergie cinétique des électrons

\hat{V}_{e-e} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

\hat{V}_{e-n} : L'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons

\hat{V}_{n-n} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

Dans le système des unités atomiques les différents termes de l'équation (II.2) s'écrivent sous la forme suivante:

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

Où: Z_i, \vec{R}_i, M_i : C'est la charge, la position et la masse du noyau.

e, \vec{r}_i, m_e : c'est la charge, la position et la masse de l'électron.

Donc l'opérateur Hamiltonien du système peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes (T_e) pour les électrons et (T_N) pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux (V_{N-e}) est attractive, alors que les interactions électrostatiques entre électrons (V_{e-e}) et entre noyaux (V_{N-N}) sont répulsives.

La solution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations.

I.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [45] ont proposé de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Pour l'atome d'hydrogène dont le noyau est le plus léger, ce dernier est 1836 fois plus lourd que l'électron. Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des noyaux. Born et Oppenheimer négligent l'énergie cinétique T_z des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H = T_e + U_{ee} + U_{ez} \quad \text{II.4}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_z , et U_{zz} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

Alors :

$$H^e = \sum_i - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{II.5}$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (II.5) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

I.2. L'approximation de Hartree-Fock

Notons que l'approximation de Born-Oppenheimer réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Les électrons sont alors supposés suivre de manière quasi-instantanée les mouvements de ces derniers. Cette approximation ne suffit cependant pas, elle a seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree-Fock [46]. Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad \text{II.6}$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + u_i(\vec{r}_i) \quad \text{II.7}$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad \text{II.8}$$

Le potentiel que subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux k.

$$U_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{II.9}$$

C'est le potentiel de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad \text{II.10}$$

V_H : Le potentiel de Hartree.

V_N : Le potentiel d'interaction électron-tout autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger.

On trouve :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.11}$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad \text{II.12}$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots E_N \quad \text{II.13}$$

En 1930, Fock [47] [48] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

En exprimant Ψ à l'aide d'un déterminant de Slater [49], l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction Ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree-Fock. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contrepartie, l'accès aux termes d'échange et corrélation est perdu. Seule une réintroduction explicite permet de les prendre en compte, et la qualité de cette prise en compte constitue même la pierre d'angle sur laquelle les succès de la DFT sont bâtis.

II. La théorie de la fonctionnelle de la densité

A l'opposé de la théorie de Hartree-Fock (Hartree-Fock Approximation) décrivant des électrons individuels en interaction avec le reste des électrons et des noyaux du milieu, la théorie

de la fonctionnelle de la densité est basée sur une description du système en entier de manière à constituer une meilleure approximation pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La théorie de la DFT, comme son nom l'indique, s'est donné pour but de déterminer à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels.

C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [50] et de Fermi [51] 1927. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [52].

II.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [52] (1964). Ces auteurs ont démontré :

Premièrement que l'énergie totale d'un système de N électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \tag{II.14}$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \tag{II.15}$$

Avec ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r \tag{II.16}$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \tag{II.17}$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.2. Les équations de Kohn-Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_0 qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [53]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.18}$$

$\Psi_i(\vec{r})$: la fonction d'onde de l'électron i .

$V_{ion}(\vec{r})$: le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{II.19}$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E , par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{II.20}$$

Donc les équations de Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\Psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.21}$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad \text{II.22}$$

Les orbitales de K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad \text{II.23}$$

Avec $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \epsilon_i S) c_i = 0 \quad \text{II.24}$$

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on est obligé de passer par d'autres approximations pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation.

II.3. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ a été développée dans la littérature suivant plusieurs approximations, parmi lesquelles on cite les suivants :

II.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

La première approximation qui a été envisagée consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question, et la forme la plus simple est celle de la densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation). L'idée de LDA est de remplacer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène a une densité similaire a une distribution de charges d'un gaz homogène. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime d'ors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3r \quad \text{II.25}$$

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la Density Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), ou l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) d^3r \quad \text{II.26}$$

Dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation est composée deux termes :

$$\varepsilon_{xc} \rho(r) = \varepsilon_x \rho(r) + \varepsilon_c \rho(r) \quad \text{II.27}$$

Où $\varepsilon_x \rho(r)$ l'énergie d'échange $\varepsilon_c \rho(r)$ l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut-être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [54], Cerperley et Alder [55], Perdew et Zunger [56], Kohn et Sham [53], Hedin et Lundqvist [57] et Perdew et Wang [58].

II.3.1. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation très intéressante est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [59, 60]. Cette dernière considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, une expression similaire à l'équation (II.25) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{xc}(\rho)$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient, $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad \text{II.28}$$

La fonctionnelle de type GGA. D'une manière générale, elles donnent des résultats meilleurs que la LDA. Par contre, elles sous-estiment les énergies de liaisons, et surestiment les longueurs de liaisons. Une des fonctionnelles GGA les plus utilisées actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [59].

Dans plusieurs cas la GGA donne des améliorations par rapport à la LDA, en particulier lorsque les propriétés dépendent des détails de densité locale [61], comme les systèmes magnétiques. Les calculs GGA nous donnent l'état fondamental correct [62]. En générale la LSDA a une mauvaise réputation concernant le calcul des propriétés magnétiques [63]. C'est pour cette raison que nos calculs sont basés sur la GGA [64].

II.3.2. La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE)

Dans la fonctionnelle de PBE-96, un terme de correction $h(n, \mathbf{r}_{\mathbf{s}}, t)$ est ajouté à la partie corrélation ε_x . L'énergie de corrélation est une fonctionnelle de la densité relative de polarisation de spin,

$$\tilde{\rho} = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow} / (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}),$$

$$E_c^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_c^{homo}(\tilde{\rho}, r_s) + H(\tilde{\rho}, r_s, t) d^3r \quad \text{II.29}$$

Où $t \propto |\nabla\rho|/\rho$.

La fonctionnelle obéit aux conditions suivantes [65] :

i) Pour une lente variation du gradient de densité, h est exprimé par un développement du second ordre du gradient.

ii) Pour une variation rapide du gradient de densité, $h \rightarrow \varepsilon_c^{homo}$

iii) Pour une échelle uniforme, h est constant.

L'énergie d'échange est construite comme suit :

$$E_x^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_x^{homo} \rho(r) F_x(s) d^3r \quad \text{II.30}$$

Résolution des équations de Kohn-Sham

Le choix d'une base pour les fonctions d'ondes est indispensable pour la résolution des équations de Kohn-Sham que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad \text{II.31}$$

où $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1).

On commence par injecter la densité de charge initiale p , pour diagonaliser l'équation séculaire $(H - \sum_i \epsilon_i s) c_i = 0$ (H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge p_0 est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_j |\Psi_j(k, r)| \quad \text{II.32}$$

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{II.33}$$

Où : i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

Chapitre III : La méthode FP-LAPW

I. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [66] [67]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

I.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [68]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Fig. III.1.1).

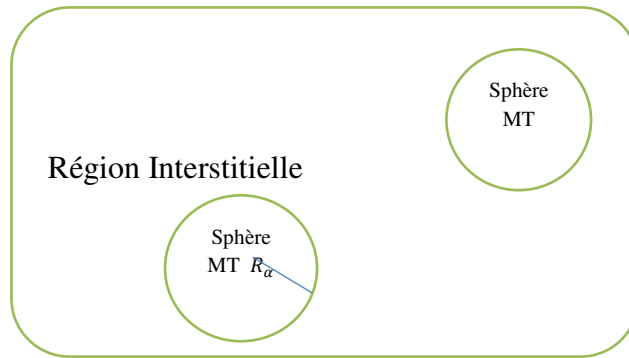


Fig. III.1.1 : Potentiel «Muffin-Tin» (MT)

Alors la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r})$ est de la forme :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.1}$$

où

Ω : Le volume de la cellule.

$C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

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

où

$V(r)$: représente le potentiel muffin-tin.

E_l : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (III.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [68] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{III.3}$$

où

U_1 et U_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à phase cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients A_{lm} , doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{2/3} U_l R_G} \sum_G C_G j_l(|K + g| R_G) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{III.4}$$

L'origine est pris au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi

compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_1 . En conséquence, l'énergie E_1 doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_1 , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [69] [70] et par Andersen [68]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

I.2. Le principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.23) et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{III.5}$$

Dans les cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{i^{l/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \leq R_\alpha \end{cases}$$

III.6

où :

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_1 diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_1 peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_1 et de l'énergie E_1 .

$$U_1(E, r) = U_1(E_1, r) + (E - E_1)\dot{U}_1(E, r) + O[(E - E_1)^2] \quad \text{III.7}$$

où :

$O[(E - E_1)^2]$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent de précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_1)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_1)^*$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_1 d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie, Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui représente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_1 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_1 sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [71] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_1 , proche de E_{1z} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [72] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure (cut-off) des ondes planes.

I.3. Les rôles des énergies de linéarisation

Les fonctions U_l et \bar{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II. Amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [68]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant.

C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locale.

II.1. Les fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [68]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure III.2.1. Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux

calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions u_{ℓ} et \bar{u}_{ℓ} sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes «fantômes» entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

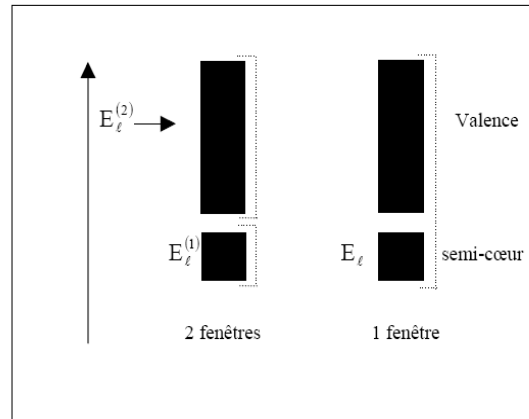


Fig. III.2.1 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

II.2. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_{ℓ} [68]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_{ℓ} n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [71] [73] et les métaux de transition [72] [74] [75]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur, Pour pouvoir remédier à cette situation nous avons recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III. La méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [20] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad \text{III.8}$$

où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment, Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

IV. La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [76] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.9}$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (*lo*) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.10}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [77].

IV.1. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW) [78] aucune approximation n'est faite sur la forme

du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.11}$$

De la même , la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.12}$$

IV.2. Le code WIEN2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [79]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [80], les minéraux [81], les surfaces des métaux de transition [82], les oxydes non ferromagnétiques [83], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [84].

Il existe plusieurs versions du code dont le WIEN97 qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [85]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure II.3.1. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

IV.2.1. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin ... etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

nn : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins les positions

équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

lstart: il permet de générer les densités atomiques; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

symmetry: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

kgen: il génère le nombre de points k dans ta zone de Brillouin.

dsart : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle *scf*) par la superposition des densités atomiques générées dans *lstart*.

IV.2.2. Le calcul auto-cohérent (Self-Consistent)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

lapw0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

lapw1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres,

lapw2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

lcore : il calcule les états et les densités de cœur,

mixer: il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

IV.2.2. La détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés magnétique ... *etc.*) sont alors déterminées.

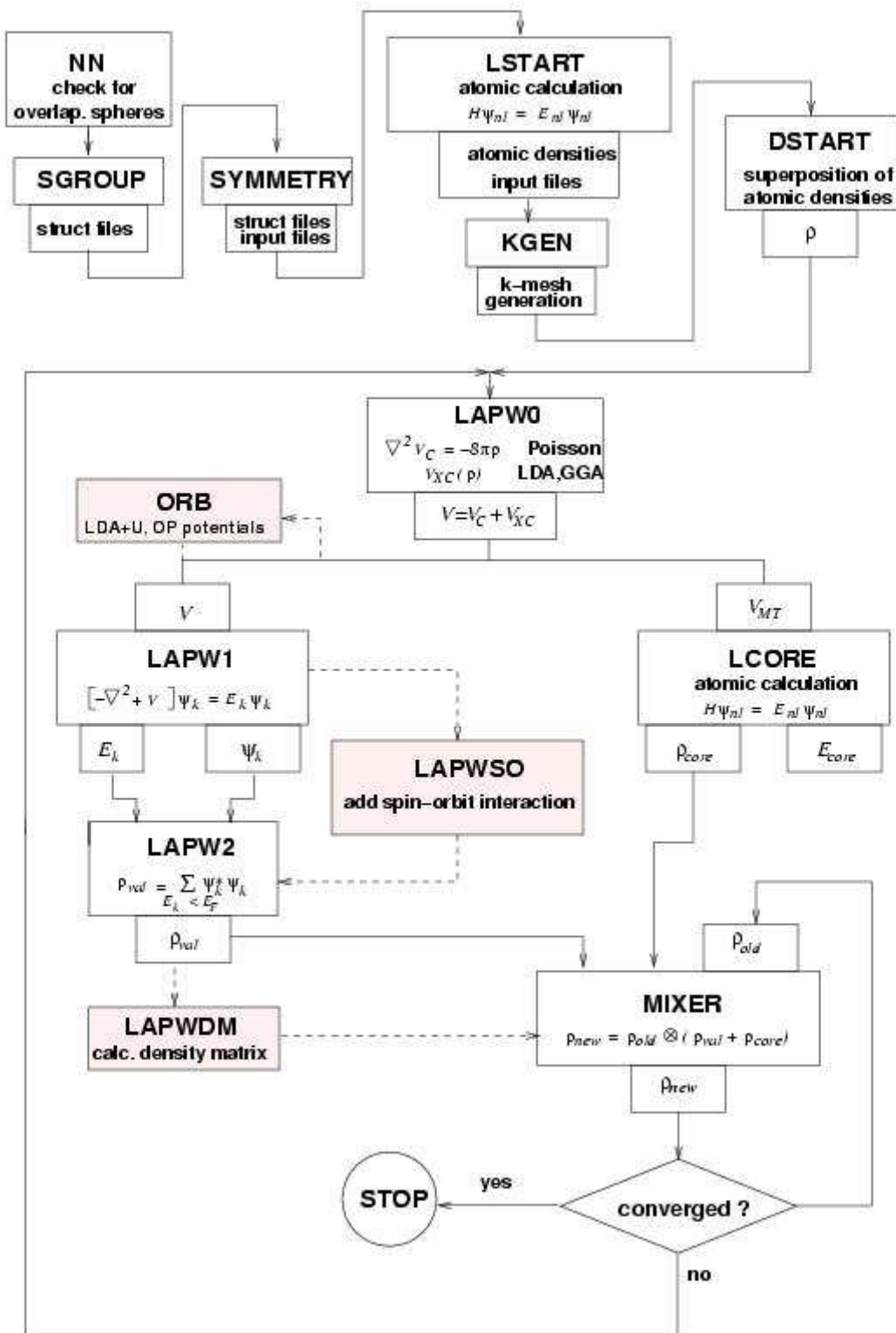


Fig. III.3.1 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (WIEN2K [85]).

Chapitre IV : Résultats et Interprétations

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre calcul de la stabilité structurale et des propriétés électroniques et magnétiques des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te). Pour définir la phase la plus stable, nous avons calculé l'énergie totale pour les différentes phases à savoir les phases CsCl, zinc-blende (ZB), NaCl (RS), NiAs, wurtzite (WZ) et *Pnma*. Nous avons considéré les deux configurations magnétiques, non- magnétique (NM) et ferromagnétique (FM). L'ensemble de ces études est basé sur la GGA-PBE de Perdew *et al.* (1996) [59, 60] associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [52, 53].

La première partie dans ce chapitre consiste à déterminer la structure et la phase magnétique la plus stable dans ces composés. La seconde consiste à étudier les propriétés électroniques et magnétiques dans différentes phases. Du fait de l'intérêt technologique des phases ZB et WZ, nous avons étudié les propriétés électroniques à savoir la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge de ces composés dans ces deux phases.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [85]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) telle que développés par Perdew, Burke et Ernzerhof (qu'on note généralement PBE) [59, 60] a été utilisée. Cependant pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximations citée, celle de mBJ GGA-PBE qui est une combinaison de la partie du potentiel d'échange de TB-mBJ et la partie du potentiel de corrélation de GGA-PBE [86, 87] a été également appliquée.

Cette nouvelle approche pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, comme celle de Tran Blaha [86] de la partie d'échange de Becke-Johnson modifiée [87], a été introduite récemment. C'est une alternative pour la méthode *GW* ou la fonctionnelle hybride, et qui peut atteindre une précision comparable. La combinaison de l'échange de TB-mBJ et la corrélation de la LDA ou GGA a produit des valeurs de gaps précises pour de nombreux semi-conducteurs et isolants [86, 88-92].

Les configurations électroniques et les paramètres utilisés dans nos calculs sont illustrés dans le Tableau IV.1.1. A l'état ordinaire, on remarque que les trois cristaux de Lithium (Li), Sodium (Na), et Potassium (K) cristallisent dans la structure cubique centré, contrairement aux cristaux de Soufre (S) qui cristallise dans la structure orthorhombique et Sélénium (Se) et Tellure (Te) qui cristallisent dans la structure hexagonale et ne présentent aucun état magnétique. D'après l'échelle de Pauling [93], S et Se qui sont des non-métaux, et Te qui est un métalloïde sont plus électronégatifs que les trois métaux alcalins Li, Na, et K.

Tableau IV.1.1 : Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments.

Z	Série chimique	Configuration électronique	R_{MT} (bohr)	Électronégativité (Pauling, Réf. [93])	Structure cristalline
Li	3 métal alcalin	[He] $2s^1$	1.65	0.98	cubique centré
Na	11 métal alcalin	[Ne] $3s^1$	1.85	0.93	cubique centré
K	19 métal alcalin	[Ar] $4s^1$	2.00	0.82	cubique centré
S	16 non-métal	[Ne] $3s^2 3p^4$	1.95	2.58	orthorhombique
Se	34 non-métal	[Ar] $4s^2 4p^4 3d^{10}$	2.35	2.48	hexagonale
Te	52 métalloïde	[Kr] $5s^2 5p^4 4d^{10}$	2.50	2.10	hexagonale

IV.2 Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant le code WIEN2K [85] qui est une application directe de la méthode FP-LAPW [76, 77, 80, 94]. Cette méthode est basée sur des ondes planes augmentées avec linéarisation, associées avec des orbitales locales, pour permettre le calcul des structures de bandes électroniques, des densités d'états électroniques, des densités de charges électroniques *etc.*, d'un cristal périodique en utilisant comme point de départ le réseau de Bravais ainsi que le groupe d'espace. La maille est divisée en deux régions; la région représentée par des sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans les interstices, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont pris en compte dans le calcul et qu'aucune approximation n'est faite sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite tous électrons et à potentiel total, et c'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus exactes disponibles actuellement.

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en une combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l=10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} \times K_{MAX}=8$. ($R_{MT} \times K_{MAX}$ détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice, avec R_{MT} le plus petit rayon muffin-tin et K_{MAX} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). La zone de Brillouin (BZ) a été échantillonnée en utilisant l'approche de Monkhorst et Pack [95]. Nous avons utilisé 1500 points k dans la zone de Brillouin totale (BZ) pour nos composés, se qui correspond à une grille de points spéciaux k dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) de $11 \times 11 \times 11$ pour les phases cubiques (CsCl, NaCl, et ZB), $14 \times 14 \times 7$ et $13 \times 13 \times 7$ pour les phases hexagonales NiAs et WZ, respectivement, et $9 \times 10 \times 14$ pour la phase orthorhombique ($Pnma$).

D'après le Tableau IV.1.1, la configuration électronique des atomes est: Li: [He] $2s^1$, Na: [Ne] $3s^1$, K: [Ar] $4s^1$, S: [Ne] $3s^2 3p^4$, Se [Ar] $4s^2 4p^4 3d^{10}$ et Te [Kr] $5s^2 5p^4 4d^{10}$. Dans nos calculs et pour les différentes phases étudiées, nous avons traité les états Li ($2s^1$), Na ($3s^1$), K ($4s^1$), S ($3s^2 3p^4$), Se ($4s^2 4p^4 3d^{10}$) et Te ($5s^2 5p^4 4d^{10}$) comme étant des états de valence. Un teste de convergence des différents paramètres de calcul a été effectué, en l'occurrence pour $R_{MT} \times K_{MAX}$ qui détermine les fonctions de base où la taille de la matrice, et le nombre des points k dans IBZ. L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamentale, la procédure d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.01 mRyd.

Les différentes phases cristallines candidates CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), NiAs, wurtzite (WZ), et $Pnma$ utilisées dans notre calcul dans l'étude de la stabilité structurale des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te) sont reporté dans le Tableau IV.2.1 (voir Fig. IV.2.1).

Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre, il est nécessaire dans un premier temps d'effectuer un calcul auto-cohérent de l'énergie totale (calcul self-consistent), et ceci pour plusieurs valeurs du paramètre de maille (valeurs voisines de la valeur expérimentale).

Tableau IV.2.1 : Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), NiAs, wurtzite (WZ), et *Pnma*.

	N°	Groupe d'espace	Cation	Anion
CsCl	221	$Pm\bar{3}m$	0,0,0	1/2, 1/2, 1/2
NaCl	225	$Fm\bar{3}m$	0,0,0	1/2, 1/2, 1/2
ZB	216	$F\bar{4}3m$	0,0,0	1/4,1/4,1/4
NiAs	194	$P6_3/mmc$	0,0,0	1/3,2/3,1/4
WZ	186	$P6_3mc$	1/3,2/3,0	2/3,1/3, <i>u</i>
<i>Pnma</i>	62	<i>Pnma</i>	<i>x</i> ,1/4, <i>z</i>	<i>x</i> ,1/4, <i>z</i>

La seconde étape consiste à déterminer les données structurales, à savoir le paramètre du réseau de l'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' ; par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [96] donnée par la relation suivante:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B' P}{B} \right)^{-1/B'} \quad (\text{IV-1})$$

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

La dérivé du module de compressibilité B' est déterminé par la relation suivante:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV-3})$$

avec V_0 : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

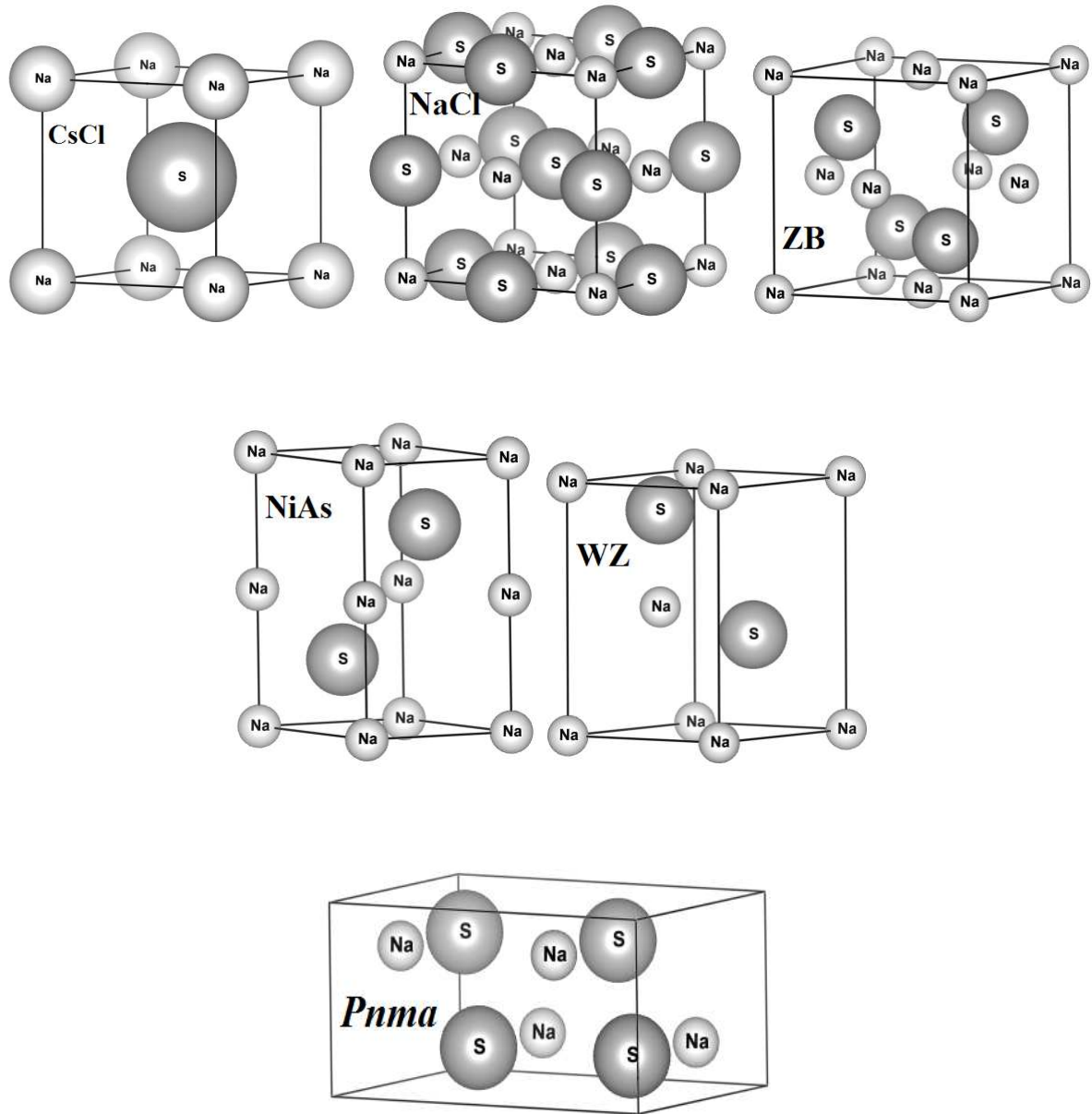


Fig. IV.2.1: Les différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), NiAs, wurtzite (WZ) et *Pnma*.

IV.3 Résultats et discussions

IV.3.1 Les propriétés structurales des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te)

La structure cristalline et la phase magnétique la plus stable de chacun des composés considérés que nous avons étudié ont été déterminées après avoir étudié différentes phases. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale pour chaque composé en fonction du volume pour différentes phases cristallines (Tableau IV.2.1) et dans les deux configurations de spin, à savoir les configurations non-magnétiques (non spin-polarisé (NSP)) et ferromagnétiques (spin-polarisé (SP)).

IV.3.1.1 Les propriétés structurales des composés LiX (X=S, Se, Te)

Les trois composés à base de Li, LiS, LiSe et LiTe ont été étudiés dans les phases NaCl, CsCl, ZB, NiAs, WZ et *Pnma* dans le but de trouver leur stabilité structurale. L'équilibre a été trouvé en traçant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [97]. La figure IV.3.1.1 montre les courbes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume des trois composés dans les six phases considérés. Il est visible à partir de cette figure que les composés LiS et LiSe sont stables dans la phase *Pnma* non magnétique, alors que le composé LiTe, a été trouvé stable dans la phase NiAs non magnétique.

Nous avons observé à partir des deux types de calculs, avec polarisation de spin (SP) et sans polarisation de spin (NSP), que les trois composés LiX (X = S, Se et Te) sont non magnétiques dans les phases CsCl, NaCl, NiAs, et *Pnma*. Toutefois, dans les phases ZB et WZ, les deux composés LiS et LiSe présentent des états magnétiques tandis que le composé LiTe est non magnétique dans la phase ZB et magnétique dans la phase WZ. Les résultats obtenus à partir des calculs SP et NSP dans les six phases des trois composés LiS, LiSe et LiTe sont reportés dans le Tableau IV.3.1.1, et comparés avec d'autres résultats théoriques disponibles.

Nous remarquons à partir du Tableau IV.3.1.1 que les valeurs des paramètres du réseau des composés LiX sont en bon accord avec les résultats théoriques de Gao *et al.* [32] et Moradi *et al.* [33], et suivent une variation croissante sans la direction LiS \rightarrow LiSe \rightarrow LiTe, ce qui peut être interpréter par la différence de leurs rayons atomiques.

Nous avons également calculé l'énergie de cohésion de nos composés LiX (X = S, Se et Te) en utilisant la relation suivante:

$$E_c = E^{\text{Li}} + E^{\text{X}} - E^{\text{LiX}}$$

où E^{LiX} est l'énergie totale des composés LiX (X = S, Se et Te) à l'équilibre, E^{Li} et E^{X} sont les énergies totales des atomes isolés. On peut voir que l'énergie de cohésion est l'énergie nécessaire pour briser le cristal en atomes isolés, ce qui est un indicateur de la force des liaisons. Pour les composés LiX étudiés (X = S, Se et Te), nos valeurs estimées de l'énergie de cohésion sont indiquées dans le Tableau IV.3.1.1, et ont été trouvés dans l'intervalle 5.00-5.92 eV/atome.

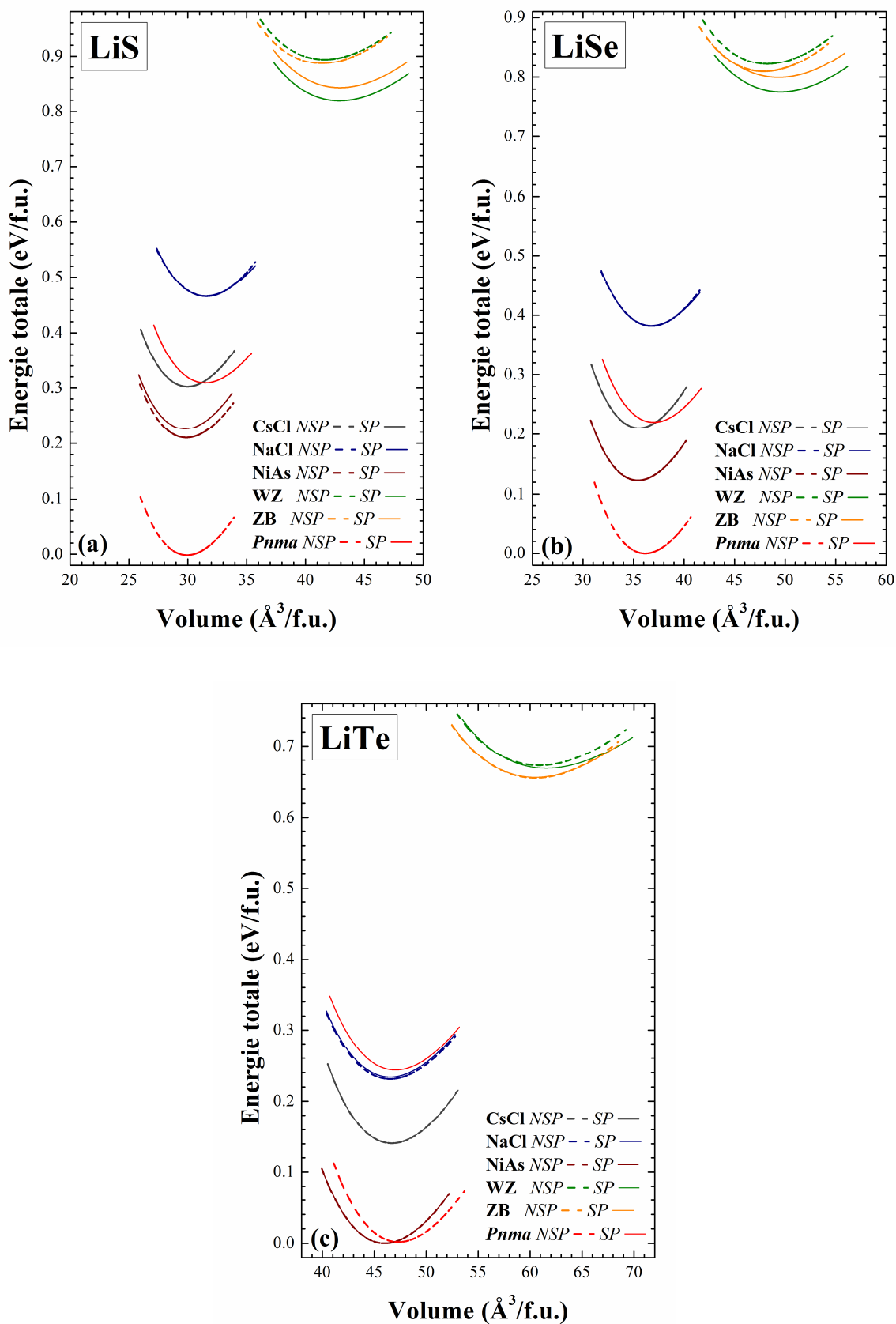


Fig. IV.3.1.1: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des composés (a) LiS, (b) LiSe, et (c) LiTe dans les phases NaCl, CsCl, ZB, NiAs, WZ, et Pnma.

Tableau IV.3.1.1: Les valeurs des calculs non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP), en utilisant GGA-PBE, des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), b/a , c/a), positions Wyckoff (x , z) optimisées, modules de compressibilité B (GPa) et leurs dérivés (B'), énergies de cohésion (E_c en eV/atome) et la différence d'énergie entre les états SP et NSP, ΔE^{SP-NSP} (en meV/f.u.) pour les composés LiX (X= S, Se et Te) dans les différentes phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B81), WZ (B4) et $Pnma$, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

			a	b/a	c/a	x	z	B	B'	E_c	ΔE^{SP-NSP}	
LiS	CsCl	NSP	3.11					49	4.31		0	
		SP	3.11					49	4.30	5.88		
	NaCl	NSP	5.02					41	2.17		0	
		SP	5.01					39	4.57	5.80		
	ZB	Calc. [32]	5.03									
		NSP	5.49					25	4.07			-3
		SP	5.56					24	3.62	5.61		
		NiAs	NSP	3.10		2.308			46	4.14		2
	SP		3.05		2.423			47	4.06	5.92		
	WZ	NSP	3.85		1.682		0.372	25	4.09		-11	
		SP	4.01		1.535		0.381	24	4.03	5.63		
	$Pnma$	Calc. [33]	4.12		1.587		0.40					
NSP		5.10	1.05	0.861	0.125	0.752	50	4.18				
	SP	6.06	0.897	0.632	(0.376)	(0.249)	42	4.26	5.88	-311		
					(0.376)	(0.249)						
LiSe	CsCl	NSP	3.29					43	3.94		0	
		SP	3.29					43	3.88	5.50		
	NaCl	NSP	5.28					36	2.89		0	
		SP	5.28					34	4.31	5.42		
	ZB	NSP	5.76					22	4.23		-1	
		SP	5.82					17	2.15	5.21		
	NiAs	NSP	3.29		2.308			41	4.16		0	
		SP	3.29		2.308			41	4.19	5.54		
	WZ	NSP	4.07		1.649		0.374	22	4.24		-7	
		SP	4.24		1.502		0.384	19	3.60	5.22		
	$Pnma$	NSP	5.58	1.01	0.828	0.125	0.752	42	4.24			
		SP	6.31	0.915	0.644	(0.376)	(0.249)	37	4.28	5.50	-220	
					(0.376)	(0.249)						
LiTe	CsCl	NSP	3.60					34	4.05		0	
		SP	3.60					34	4.31	5.26		
	NaCl	NSP	5.71					28	4.31		0	
		SP	5.71					28	4.30	5.22		
	ZB	NSP	6.23					18	4.25		0	
		SP	6.23					17	4.58	5.01		
	NiAs	NSP	3.60		2.285			33	4.37		0	
		SP	3.60		2.285			33	4.28	5.34		
	WZ	NSP	4.39		1.666		0.362	18	4.24		-1	
		SP	4.51		1.551		0.379	16	4.83	5.00		
	$Pnma$	NSP	6.24	0.963	0.808	0.126	0.753	33	4.41			
		SP	7.29	0.817	0.593	(0.378)	(0.246)	30	4.39	5.22	-242	
					(0.378)	(0.246)						

IV.3.1.2 Les propriétés structurales des composés NaX (X=S, Se, Te)

Dans le Tableau IV.3.1.2, nous avons rapportés les valeurs des paramètres du réseau, les modules de compressibilité et leurs dérivés calculés pour les composés NaX (X=S, Se, Te) dans les différentes phases NaCl, CsCl, ZB, NiAs, WZ et *Pnma*. Nos résultats calculés sont en bon accord avec d'autres données théoriques [32, 33, 43].

La figure IV.3.1.2 montre les courbes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume des trois composés dans les six phases considérés en utilisant GGA-PBE. Nous avons trouvé que l'état fondamental non magnétique de la phase *Pnma* est énergétiquement plus favorable pour tous les composés étudiés. Il faut noter que les phases CsCl et NiAs des deux composés NaS et NaSe sont non magnétiques avec ou sans polarisation de spin. Par ailleurs, les phases NaCl, WZ et ZB présentent un état fondamental ferromagnétique le plus favorable. Pour le composé NaTe, les phases CsCl et NaCl sont non magnétiques avec ou sans polarisation de spin, et les phases NiAs, WZ et ZB ont un état fondamental ferromagnétique.

Généralement, la différence des énergies avec et sans polarisation de spin (ΔE^{SP-NSP}) est plus favorable pour les phases WZ et ZB dans les différents composés NaX considérés comme il est indiqué dans le Tableau IV.3.1.2. Ainsi, les propriétés électroniques et magnétiques des composés NaX dans les phases WZ et ZB seront étudiées plus en détail.

D'autres parts, nous avons calculé l'énergie de formation des composés NaX (X=S, Se, Te) en utilisant l'équation suivante:

$$\Delta H^{NaX} = E^{NaX} - E^{Na} - E^X$$

où E^{NaX} est l'énergie totale calculée à l'équilibre des composés NaX (X = S, Se, Te), E^{Na} et E^X sont les énergies totales du potentiel chimique. En général, une valeur négative de l'énergie de formation indique la stabilité des composés NaX. Dans le Tableau IV.3.1.2, nous avons présenté les valeurs de l'énergie de formation des trois composés NaS, NaSe, et NaTe. Les faibles valeurs de l'énergie de formation indiquent que nos composés sont susceptibles d'être fabriqués expérimentalement. Notez que nous avons adopté la structure *bcc* (*Im-3m*) pour Na, la structure orthorhombique (*Fddd*) pour S, et la structure hexagonale (*P3₁21*) pour Se et Te dans les calculs de potentiel chimique.

Nous avons également calculé l'énergie de cohésion de nos composés, qui est la différence entre l'énergie totale par atome dans le composé et les énergies totales des atomes isolés. L'énergie totale a été minimisée par rapport à la configuration électronique et à la configuration de spin, en utilisant les calculs spin-polarisés. Les valeurs calculées des énergies de cohésion sont compilées dans le Tableau IV.3.1.2.

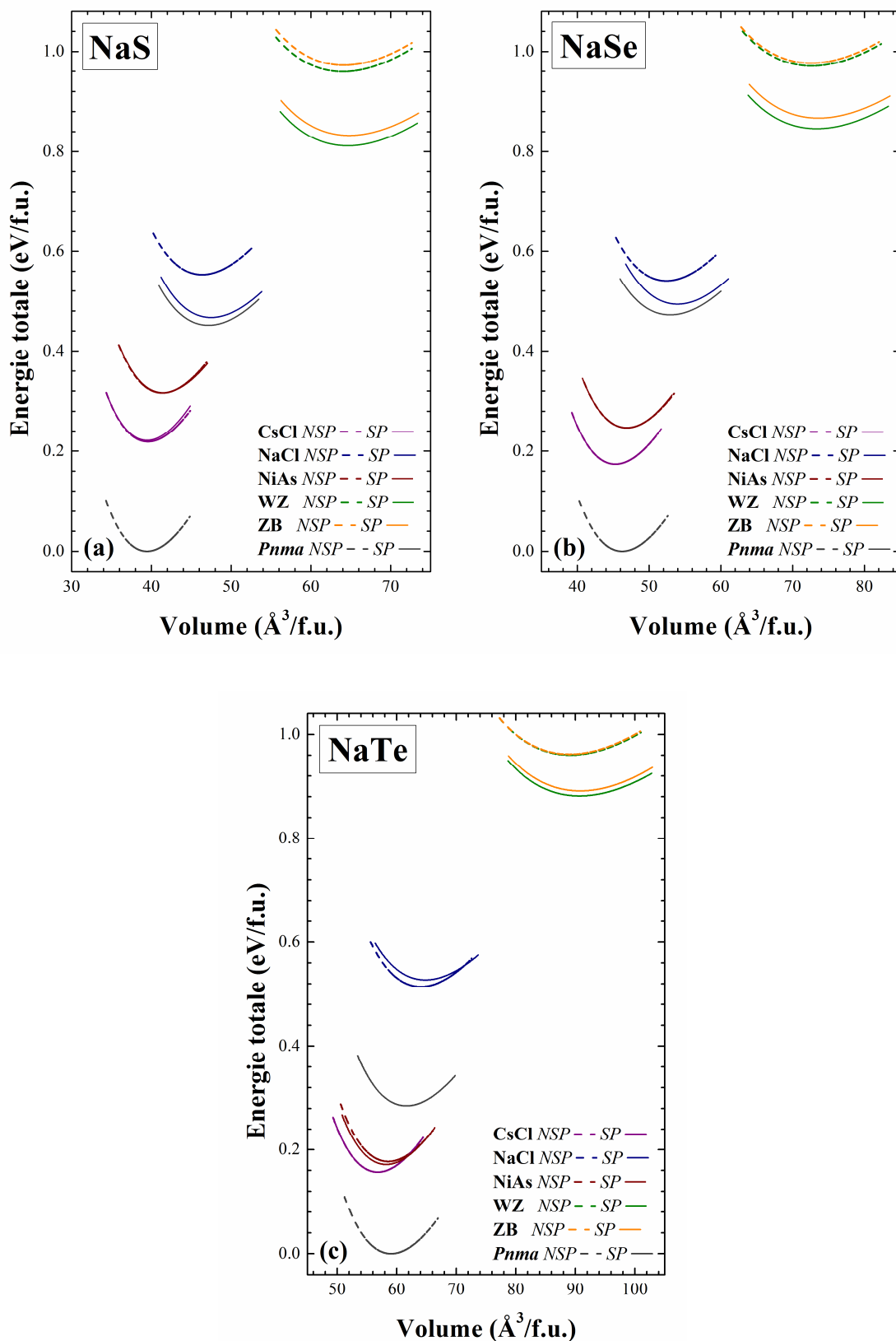


Fig. IV.3.1.2: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans les phases NaCl, CsCl, ZB, NiAs, WZ, et Pnma.

Tableau IV.3.1.2: Les valeurs des calculs non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP), en utilisant GGA-PBE, des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), b/a , c/a), positions Wyckoff (x , z) optimisées, modules de compressibilité B (GPa) et leurs dérivés (B'), énergies de cohésion (E_c en eV/atome) et la différence d'énergie entre les états SP et NSP, ΔE^{SP-NSP} (en meV/f.u.) pour les composés NaX (X= S, Se et Te) dans les différentes phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B81), WZ (B4) et $Pnma$, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles..

			a	b/a	c/a	x	z	B	B'	E_{coh}	ΔH	ΔE^{SP-NSP}
NaS	CsCl	NSP	3.41					35	4.40			
		SP	3.40					36	3.86	5.48	-0.48	0
	NaCl	NSP	5.70					25	4.39			
		SP	5.75					24	4.45	5.36	-0.36	-6
		[43]	5.76					24	3.77			
	[32]		5.75									
			5.75									
	ZB	NSP	6.35					16	4.26			
		SP	6.38					15	4.36	5.17	-0.17	-10
		[43]	6.39					16	3.49			
	NiAs	NSP	3.41		2.40			33	4.41			
		SP	3.42		2.40			32	4.66	5.43	-0.44	0
	[43]		3.41		2.26			31	4.00			
			3.41		2.26			31	4.00			
WZ	NSP	4.52		1.60			16	4.18				
	SP	4.53		1.60		0.384	15	4.33	5.18	-0.19	-22	
	[33]	4.56		1.58		0.389						
Pnma	NSP	5.40	1.07	0.93	0.125	0.754						
					0.376	0.249						
	SP	7.59	0.76	0.57	0.125	0.754	24	4.14	5.37	-0.36	1805	
					0.376	0.249						
NaSe	CsCl	NSP	3.56					31	4.45			
		SP	3.56					32	4.16	5.15	-0.61	0
	NaCl	NSP	5.94					23	4.36			
		SP	6.00					21	3.79	4.99	-0.45	-4
	[43]		6.00					20	4.51			
			6.00					20	4.51			
	ZB	NSP	6.62					14	4.25			
		SP	6.65					13	4.48	4.80	-0.27	-8
	[43]		6.67					14	3.52			
			6.67					14	3.52			
	NiAs	NSP	3.53		2.45			30	4.47			
		SP	3.53		2.45			30	4.04	5.11	-0.57	0
	[43]		3.60		2.35			27	4.65			
			3.60		2.35			27	4.65			
WZ	NSP	4.68		1.63		0.380	14	4.22				
	SP	4.78		1.55		0.380	13	4.38	4.81	-0.28	-18	
Pnma	NSP	5.81	1.04	0.91	0.125	0.753						
					0.376	0.249						
	SP	7.82	0.77	0.58	0.125	0.754	20	4.16	5.00	-0.46	1889	
					0.376	0.248						

L'énergie de cohésion des composés NaX (X = S, Se et Te) a été calculée en utilisant la relation suivante:

$$E_{coh} = E^{Na} + E^X - E^{NaX}$$

où E^{NaX} est l'énergie totale des composés NaX (X = S, Se et Te) à l'équilibre et E^{Na} et E^{X} sont les énergies totales des composants atomiques purs. On peut voir que l'énergie cohésion est l'énergie nécessaire pour briser le cristal en atomes isolés, ce qui est un indicateur de la force de liaisons.

			a	b/a	c/a	x	z	B	B'	E_{coh}	ΔH	$\Delta E^{\text{SP-NSP}}$	
NaTe	CsCl	NSP	3.84					26	4.54				
		SP	3.84					26	4.55	4.99	-0.59	0	
	NaCl	NSP	6.35					19	4.48				
		SP	6.38					16	4.41	4.80	-0.41	1	
		[43]	6.36					18	4.55				
	ZB	NSP	7.09					11	4.30				
		SP	7.13					11	3.68	4.62	-0.23	-5	
		[43]	7.14					11	3.86				
	NiAs	NSP	3.83		2.40			25	4.54				
		SP	3.79		2.48			25	4.50	4.98	-0.58	-1	
		[43]	3.82		2.43			24	4.40				
	WZ	NSP	5.01		1.63			11	4.31				
		SP	5.06		1.62		0.374	11	4.39	4.63	-0.23	-12	
	Pnma	NSP		6.42	1.02	0.88	0.125	0.753	22	4.73			
							0.377	0.247					
SP		7.48	0.89	0.67	0.125	0.753			4.93	-0.53	1138		

En utilisant l'énergie cohésion comme critère de stabilité, nous avons trouvé que la phase *Pnma* est la phase favorable pour les composés NaX (X = S, Se et Te). Nos valeurs estimées de l'énergie cohésion sont rapportées dans le Tableau IV.3.1.2, et ont été trouvés dans l'intervalle 4.62-5.48 eV/atome. Les différences des valeurs de l'énergie cohésion entre les phases considérées pour les composés NaX sont remarquablement petites. Ceci est dû à la diminution de la force de la liaison avec l'augmentation du nombre de coordination. Afin de décrire avec précision la dépendance de la liaison à la coordination, nous devons donc voir la dépendance de la cohésion à la structure [98].

IV.3.1.3 Les propriétés structurales des composés KX (X=S, Se, Te)

La figure IV.3.1.3 montre l'énergie totale calculée en fonction du volume pour les composés KS, KSe et KTe en utilisant GGA-PBE. Nous avons trouvé que l'état fondamental non magnétique de la phase *Pnma* est énergétiquement plus favorable pour tous les composés étudiés.

D'après la figure IV.3.1.3, les phases NaCl, ZB et WZ ont l'état fondamental ferromagnétique le plus favorable pour tous les composés étudiés. Les phases CsCl et NiAs des deux composés KSe et KTe sont non magnétiques. Le composé KS a été trouvé ferromagnétique dans toutes les phases, sauf pour la phase *Pnma*.

Généralement, la différence des énergies avec et sans polarisation de spin (ΔE^{SP-NSP}) est plus favorable pour les phases WZ et ZB dans les différents composés NaX considérés comme il est indiqué dans le Tableau IV.3.1.3. Ainsi, les propriétés électroniques et magnétiques des composés KX dans les deux phases WZ et ZB seront étudiées plus en détail.

Le Tableau IV.3.1.3 montre les paramètres du réseau, les modules de compressibilités et leurs dérivés des composés KX calculés dans les différentes phases. Nos résultats calculés sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques [32, 33, 44].

D'autres parts, nous avons aussi calculé l'énergie de formation des composés KX (X=S, Se, Te) en utilisant l'équation suivante:

$$\Delta H^{KX} = E^{KX} - E^K - E^X$$

où E^{KX} est l'énergie totale calculée à l'équilibre des composés KX (X = S, Se, Te), E^K et E^X sont les énergies totales du potentiel chimique de l'atome. En général, une valeur négative de l'énergie de formation indique la stabilité des composés KX. Dans le Tableau IV.3.1.3, nous avons présenté les valeurs de l'énergie de formation des trois composés KS, KSe, et KTe. Les faibles valeurs de l'énergie de formation indiquent que nos composés sont susceptibles d'être fabriqués expérimentalement. Notez que nous avons adopté la structure *bcc* (*Im-3m*) pour K, la structure orthorhombique (*Fddd*) pour S, et la structure hexagonale (*P3₁21*) pour Se et Te dans les calculs de potentiel chimique.

Nous avons également calculé l'énergie de cohésion de nos composés, qui est la différence entre l'énergie totale par atome dans le composé et les énergies totales des atomes isolés. L'énergie totale a été minimisée par rapport à la configuration électronique et à la configuration de spin, en utilisant les calculs spin-polarisés. Les valeurs calculées des énergies de cohésion sont compilées dans le Tableau IV.3.1.3.

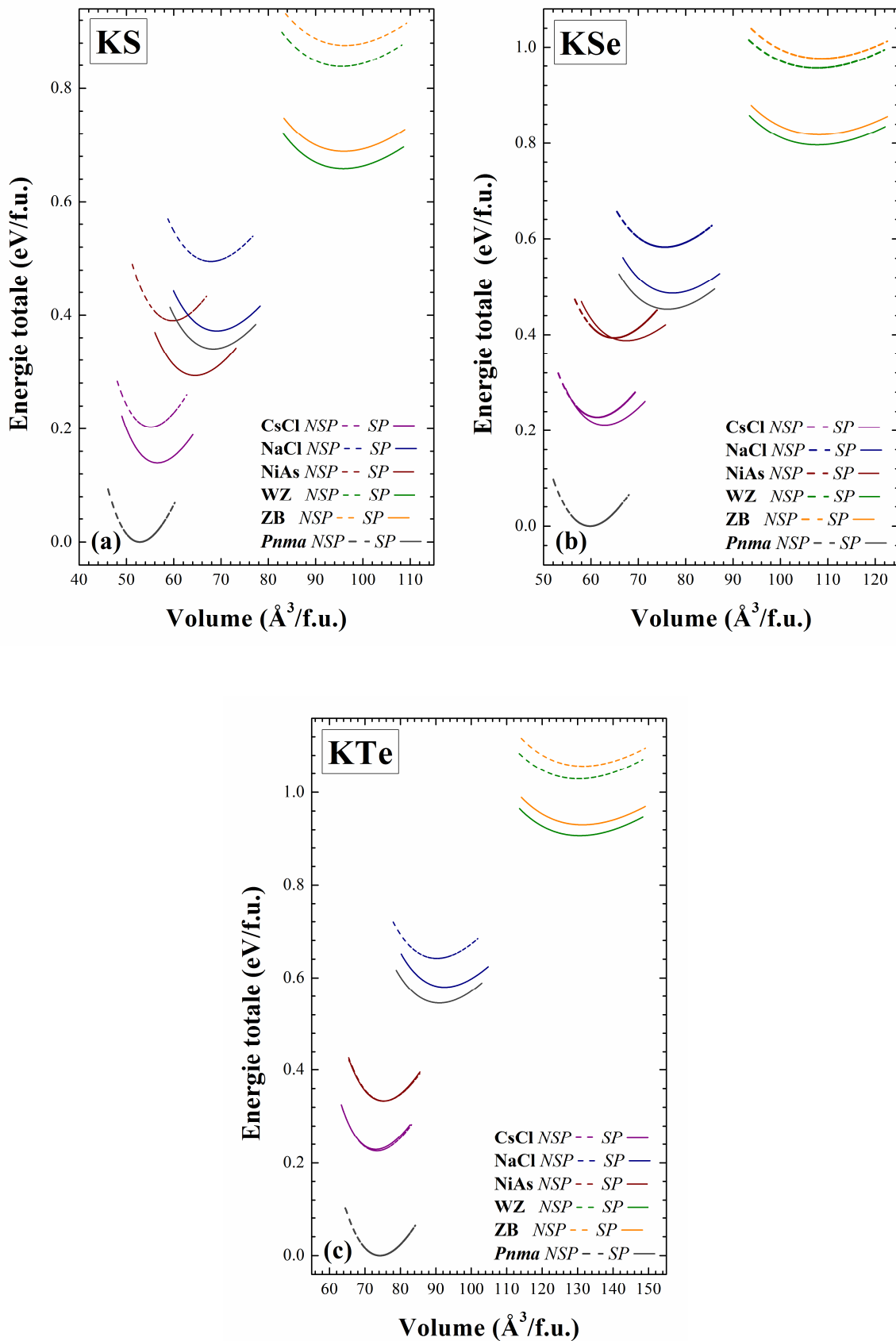


Fig. IV.3.1.3: Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans les phases NaCl, CsCl, ZB, NiAs, WZ, et *Pnma*.

Tableau IV.3.1.3: Les valeurs des calculs non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP), en utilisant GGA-PBE, des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), b/a , c/a), positions Wyckoff (x , z) optimisées, modules de compressibilité B (GPa) et leurs dérivés (B'), énergies de cohésion (E_c en eV/atome) et la différence d'énergie entre les états SP et NSP, ΔE^{SP-NSP} (en meV/f.u.) pour les composés KX (X= S, Se et Te) dans les différentes phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B81), WZ (B4) et $Pnma$, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

			a	b/a	c/a	x	z	B	B'	E_{coh}	ΔH	ΔE^{SP-NSP}
KS	CsCl	NSP	3.81					22	4.66			-5
		SP	3.84					20	4.64	5.39	-0.50	
	NaCl	NSP	6.47					15	4.44			-9
		SP	6.51					14	4.50	5.28	-0.39	
		[32]	6.48									
	ZB	NSP	7.27					8.7	3.73	5.12	-0.23	-14
		SP	7.27					8.8	4.04			
	NiAs	NSP	3.87		2.39			20	4.54	5.32	-0.42	-14
		SP	4.06		2.22			17	4.60			
	WZ	NSP	5.16		1.61		0.385	8.9	4.26	5.13	-0.24	-26
		SP	5.10		1.67		0.366	9.1	4.41			
		[33]	5.26		1.52		0.380					
$Pnma$	NSP	5.77	1.11	0.99	0.124	0.757	24	4.62				
					0.376	0.249						
	SP	8.55	0.76	0.57	0.124	0.757	15	4.55	5.29	-0.40	340	
					0.376	0.248						
KSe	CsCl	NSP	3.94					20	4.51			-1
		SP	3.98					17	4.75	5.06	-0.63	
		[44]	3.97									
	NaCl	NSP	6.71					13	4.25			-7
		SP	6.76					13	4.49	4.92	-0.49	
		[44]	6.77									
	ZB	NSP	7.57					7.9	3.65			-12
		SP	7.56					7.9	4.36	4.76	-0.33	
		[44]	7.62									
	NiAs	NSP	3.93		2.48			19	4.60			-1
		SP	4.02		2.40			14	5.97	4.97	-0.54	
		[44]	4.25		2.22							
WZ	NSP	5.36		1.62		0.374	7.9	3.66			-23	
	SP	5.40		1.58		0.378	8.0	4.29	4.77	-0.34		
$Pnma$	NSP	6.00	1.11	0.99	0.125	0.753	24	4.60				
					0.376	0.249						
	SP	8.86	0.76	0.57	0.125	0.754	13	4.57	4.94	-0.51	453	
					0.376	0.248						

L'énergie de cohésion des composés KX (X = S, Se et Te) a été calculée en utilisant la relation suivante:

$$E_{coh} = E^K + E^X - E^{KX}$$

où E^{KX} est l'énergie totale des composés KX (X = S, Se et Te) à l'équilibre et E^K et E^X sont les énergies totales des composants atomiques purs.

			<i>a</i>	<i>b/a</i>	<i>c/a</i>	<i>x</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	<i>B'</i>	<i>E_{coh}</i>	ΔH	ΔE^{SP-NSP}	
KTe	CsCl	NSP	4.19					17	4.52			0	
		SP	4.18					17	5.52	4.95	-0.66		
		[44]		3.97									
	NaCl	NSP	7.12					11	4.46				-5
		SP	7.18					11	4.66	4.77	-0.48		
		[44]		6.77									
	ZB	NSP	8.07					6.5	4.19				-9
		SP	8.07					6.5	4.19	4.59	-0.30		
		[44]		7.62									
	NiAs	NSP	4.06		2.61			17	4.67				0
		SP	4.05		2.62			18	4.44	4.89	-0.60		
		[44]		4.25	2.22								
WZ	NSP	5.81		1.54		0.382	6.5	3.95				-18	
	SP	5.79		1.55		0.382	6.5	4.28	4.61	-0.32			
<i>Pnma</i>	NSP	6.55	1.09	0.97	0.125	0.752	19	4.63					
	SP	9.34	0.77	0.58	0.125	0.754	11	4.09	4.79	-0.50	546		
					0.377	0.248							

On peut voir que l'énergie de cohésion est l'énergie nécessaire pour briser le cristal en atomes isolés, ce qui est un indicateur de la force de la liaison dans le cristal. Pour les composés KX étudiés (X = S, Se et Te), nos valeurs estimées de l'énergie cohésion sont indiquées dans le Tableau IV.3.1.3, et ont été trouvés dans l'intervalle 4.59-5.39 eV/atome.

IV.3.2 Les propriétés magnétiques des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te)

IV.3.2.1 Les propriétés magnétiques des composés LiX (X=S, Se, Te)

Dans ce travail, nous avons calculés le moment magnétique totale et partiel pour les composés LiS, LiSe et LiTe dans les six structures (NaCl, CsCl, ZB, NiAs, WZ et *Pnma*) en utilisant à la fois les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, les résultats sont reportés dans le Tableau IV.3.2.1.

En utilisant GGA-PBE, seuls les composés LiS (dans les phases ZB et WZ) et LiSe (dans la phase ZB) se sont avérés être demi-métalliques avec un moment magnétique total entier égal à $1 \mu_B$ par molécule. Tandis que LiSe (dans la phase WZ) a été trouvé presque demi-métal avec un moment magnétique totale égal à $0.96 \mu_B$ par molécule. Toutefois, en utilisant mBJ-GGA-PBE, nous observons que LiS, LiSe et LiTe dans Les phases ZB et WZ sont demi-métalliques avec un moment magnétique totale égal à $1 \mu_B$ par molécule. Les phases ZB et WZ

Tableau IV.3.2.1: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_X (en μ_B /atome) pour les composés LiX (X = S, Se et Te) dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8₁), WZ (B4) et *Pnma* en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

				μ_{tot}	μ_X	
LiS	CsCl	GGA-PBE		0	0	
		mBJ-GGA-PBE		0.32	0.24	
	NaCl	GGA-PBE		0	0	
		mBJ-GGA-PBE		DM	0.70	
	ZB	Calc.	[32] GGA-PBE	0		
			GGA-PBE	DM	1	0.58
	NiAs		GGA-PBE		0	0
			mBJ-GGA-PBE		0.20	0.15
	WZ		GGA-PBE	DM	1	0.58
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.65
	<i>Pnma</i>	Calc.	[33] GGA-PBE	DM	1	
			GGA-PBE		0.40	0.07
LiSe	CsCl	GGA-PBE		0	0	
		mBJ-GGA-PBE		0	0	
	NaCl	GGA-PBE		0	0	
		mBJ-GGA-PBE		DM	0.77	
	ZB		GGA-PBE	DM	1	0.70
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.75
	NiAs		GGA-PBE		0.01	0.01
			mBJ-GGA-PBE		0.06	0.05
	WZ		GGA-PBE	Nearly DM	0.96	0.64
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.75
	<i>Pnma</i>		GGA-PBE		0.16	0.03
			mBJ-GGA-PBE		0.15	0.02
LiTe	CsCl	GGA-PBE		0	0	
		mBJ-GGA-PBE		0	0	
	NaCl	GGA-PBE		0	0	
		mBJ-GGA-PBE		0	0	
	ZB		GGA-PBE		0	0
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.61
	NiAs		GGA-PBE		0	0
			mBJ-GGA-PBE		0	0
	WZ		GGA-PBE		0.58	0.31
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.61
	<i>Pnma</i>		GGA-PBE		0.14	0.02
			mBJ-GGA-PBE		0.13	0.02

Pour mieux comprendre les propriétés magnétiques des trois composés LiX, nous avons étudié l'effet de la pression sur ces composés. Dans la figure IV.3.2.1, nous avons présenté la variation du moment magnétique total μ_{tot} et des moments magnétiques partiels μ_S , μ_{Se} , et μ_{Te} des

atomes S, Se et Te, respectivement, en fonction de la longueur de la liaison calculés par GGA pour chaque composé binaire LiX dans la phase ZB. La longueur de la liaison d'équilibre a été trouvée égale à 2.41 Å, 2.52 Å et 2.70 Å pour LiS, LiSe et LiTe, respectivement. Nous avons observé (figure IV.3.2.1) que seuls les deux composés LiS et LiSe sont demi-métalliques à la longueur de la liaison d'équilibre. En comprimant le volume des deux composés LiS et LiSe perdent leur demi-métallicité, respectivement, après 3.56 % et 0%. Toutefois, le comportement du composé LiTe est en quelque sorte différent des deux autres composés. A l'équilibre, LiTe a été trouvé non magnétique et il commence à être demi-métallique en dilatant le volume pour une valeur ≥ 2.94 Å.

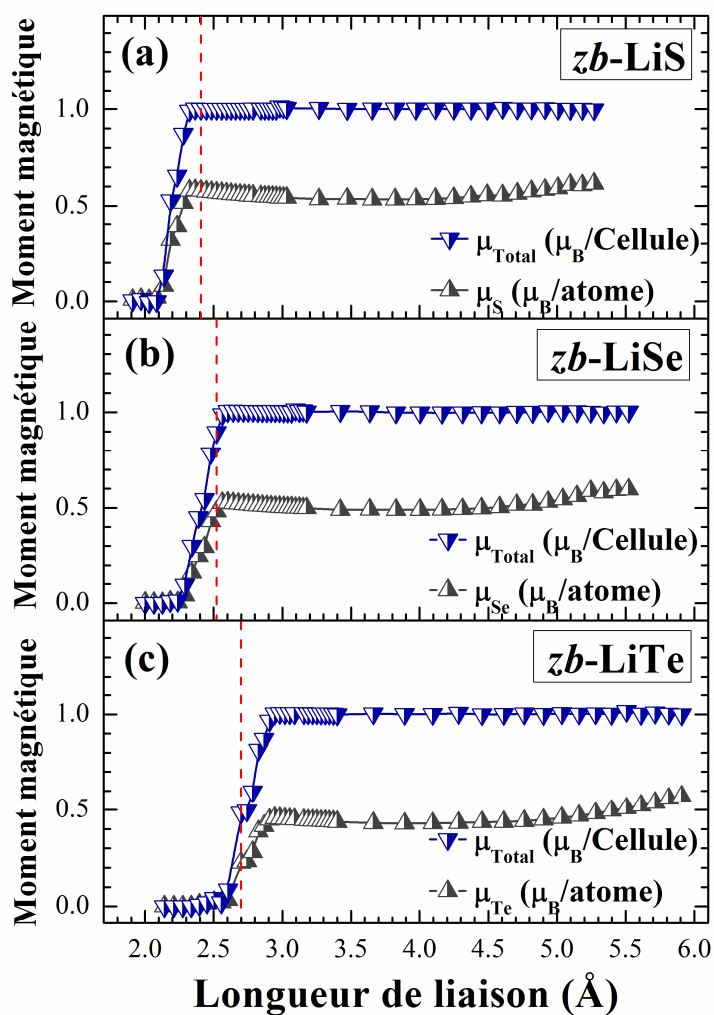


Fig. IV.3.2.1: La variation du moment magnétique totale μ_{tot} et par atome μ_{S} , μ_{Se} , et μ_{Te} en fonction de la longueur de liaison des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans la phase ZB en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) indique la longueur de liaison à l'équilibre.

IV.3.2.2 Les propriétés magnétiques des composés NaX (X=S, Se, Te)

Le moment magnétique total et partiel calculés pour les composés NaX dans les six phases différentes considérées sont présentés dans le Tableau IV.3.2.2. Nous observons que le moment magnétique total est principalement attribué au moment magnétique des atomes S, Se et Te. Nos résultats sont en bon accord avec d'autres études [32, 33, 43]. Le moment magnétique total pour les composés NaX est généralement de l'ordre de $1 \mu_B$ à quelques exceptions près.

Tableau IV.3.2.2: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_X (en μ_B /atome) pour les composés NaX (X = S, Se et Te) dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8₁), et WZ (B4) en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles..

				μ_{tot}	μ_X	
NaS	CsCl		GGA-PBE	0	0	
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.73
	NaCl		GGA-PBE	DM	1	0.58
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.69
	ZB	[43]	GGA	DM	1	
			GGA-PBE	DM	1	0.56
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.67
		[43]	GGA	DM	1	
		[32]	GGA	DM	1	
			GGA-PBE		0.22	0.13
	NiAs		mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.71
		[43]	GGA		0	
			GGA-PBE	DM	1	0.56
	WZ		mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.52
		[33]	GGA	DM	1	
		GGA-PBE	DM	1	0.61	
		mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.62	
		<i>Pnma</i>				
NaSe	CsCl		GGA-PBE	0	0	
			mBJ-GGA-PBE		0.94	0.75
	NaCl		GGA-PBE	DM	1	0.66
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.76
	ZB	[43]	GGA	DM	1	
			GGA-PBE	DM	1	0.64
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.74
	NiAs	[43]	GGA	DM	1	
			GGA-PBE		0	0
			mBJ-GGA-PBE	DM	0.5	0.40
	WZ	[43]	GGA		0	
			GGA-PBE	DM	1	0.64
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.71
	<i>Pnma</i>		GGA-PBE		0.89	0.60
			mBJ-GGA-PBE		0.90	0.61
		<i>Pnma</i>				
NaTe	CsCl		GGA-PBE	0	0	
			mBJ-GGA-PBE		0.02	0.01
	NaCl		GGA-PBE		0.69	0.39
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.62
	ZB	[43]	GGA		0	
			GGA-PBE	DM	1	0.53
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.60
	NiAs	[43]	GGA	DM	1	
			GGA-PBE		0	0
			mBJ-GGA-PBE		0.03	0.02
	WZ	[43]	GGA		0	
			GGA-PBE	DM	1	0.53
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.60
	<i>Pnma</i>		GGA-PBE		0.14	0.08
			mBJ-GGA-PBE		0.15	0.09

Dans la figure IV.3.2.2, nous avons présenté la variation du moment magnétique total μ_{tot} et des moments magnétiques partiels μ_{S} , μ_{Se} , et μ_{Te} des atomes S, Se et Te, respectivement, en fonction de la longueur de la liaison calculés par GGA pour chaque composé binaire NaX dans la phase ZB. Cette phase a été choisie pour illustrer l'effet de la contrainte sur le moment magnétique. Le moment magnétique sous l'effet de dilatation et de compression est de l'ordre de $1 \mu_{\text{B}}$ pour les trois composés NaX. On observe aussi une légère variation du moment magnétique partiel des atomes de S, Se et Te.

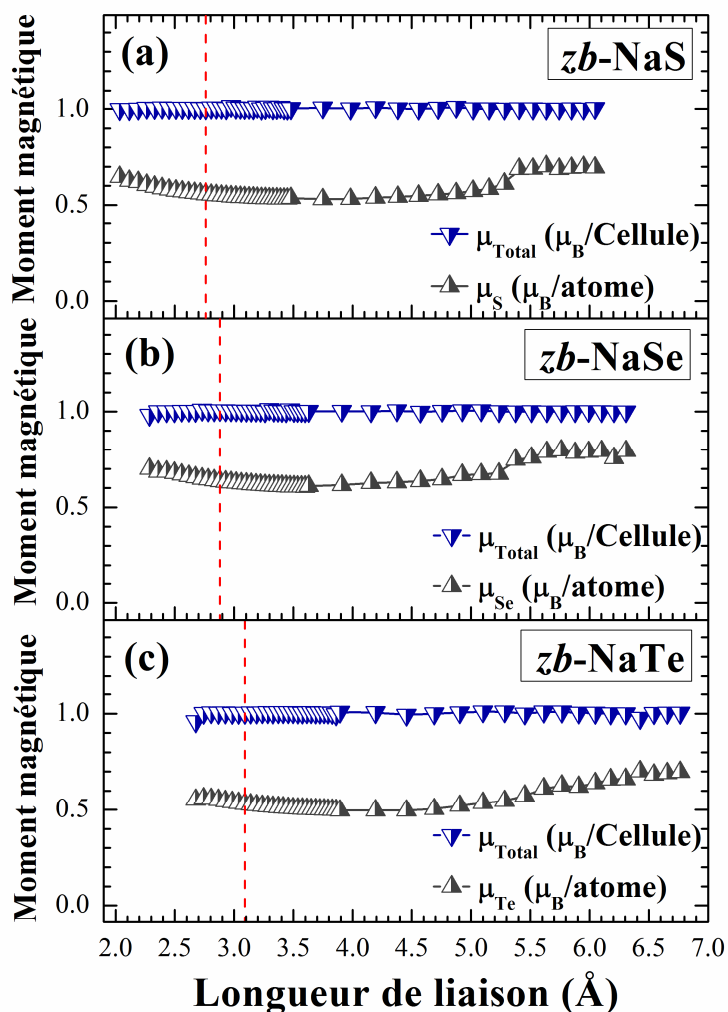


Fig. IV.3.2.2: La variation du moment magnétique total μ_{tot} et par atome μ_{S} , μ_{Se} , et μ_{Te} en fonction de la longueur de liaison des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans la phase ZB en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) indique la longueur de liaison à l'équilibre.

IV.3.2.3 Les propriétés magnétiques des composés KX (X=S, Se, Te)

Le moment magnétique total et partiel calculés en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE pour les composés KX dans les six phases différentes considérées sont présentés dans le Tableau IV.3.2.3. Nous observons que le moment magnétique total est principalement attribué au moment magnétique des atomes S, Se et Te dans les Composés KS, KSe et KTe, respectivement. Nos résultats sont en bon accord avec d'autres études publiés par Gao *et al.* [32] et Moradi *et al.* [33] pour le composé KS dans les deux phases NaCl et WZ, et Rostami *et al.* [44] pour les deux composés KSe et KTe dans la phase NaCl. Le moment magnétique total pour les composés KX est généralement de $1 \mu_B$ pour toutes les phases considérées avec quelques exceptions pour le composé KTe dans la phase NiAs, même en utilisant mBJ-GGA-PBE. Cela signifie que les composés KX sont des demi-métaux dans toutes les phases étudiées, sauf pour le composé KTe dans la phase NiAs.

Tableau IV.3.2.3: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_x (en μ_B /atome) pour les composés KX (X = S, Se et Te) dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8₁), et WZ (B4) en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

				μ_{tot}	μ_x	
KS	CsCl	GGA-PBE	DM	1	0.61	
		mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.73	
	NaCl	GGA-PBE	DM	1	0.57	
		mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.68	
	[32]	GGA	DM	1		
		ZB	GGA-PBE	DM	1	0.53
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.63
		NiAs	GGA-PBE	DM	1	0.57
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.67
		WZ	GGA-PBE	DM	1	0.53
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.62
		[33]	GGA	DM	1	
	<i>Pnma</i>		GGA-PBE	DM	1	0.57
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.67
KSe	CsCl	GGA-PBE		0.94	0.62	
		mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.77	
	NaCl	GGA-PBE	DM	1	0.63	
		mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.72	
	[44]		DM	1		
		ZB	GGA-PBE	DM	1	0.60
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.70
		NiAs	GGA-PBE		0.7	0.46
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.75
		WZ	GGA-PBE	DM	1	0.60
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.63
		<i>Pnma</i>	GGA-PBE	DM	1	0.63
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.71
		KTe	CsCl	GGA-PBE		0
mBJ-GGA-PBE	DM			1	0.63	
NaCl	GGA-PBE		DM	1	0.52	
	mBJ-GGA-PBE		DM	1	0.58	
[44]	GGA		DM	1		
	ZB		GGA-PBE	DM	1	0.50
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.55
	NiAs		GGA-PBE		0	0
			mBJ-GGA-PBE		0.375	0.24
	WZ		GGA-PBE	DM	1	0.50
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.50
	<i>Pnma</i>		GGA-PBE	DM	1	0.52
			mBJ-GGA-PBE	DM	1	0.57

Dans la figure IV.3.2.3, nous avons présenté la variation du moment magnétique total μ_{tot} et des moments magnétiques partiels μ_{S} , μ_{Se} , et μ_{Te} des atomes S, Se et Te, respectivement, en fonction de la longueur de la liaison calculés par GGA pour chaque composé binaire KX dans la phase ZB. Cette phase a été choisie pour illustrer l'effet de la contrainte sur le moment magnétique. Le moment magnétique sous les deux contraintes de dilatation et de compression est de l'ordre de $1 \mu_{\text{B}}$ pour les composés KX. Pour une compression du volume supérieure à 20%, les trois composés commencent à perdre leur demi-métallicité et leur moment magnétique total diminuent rapidement. On observe aussi une légère variation du moment magnétique partiel des atomes S, Se et Te.

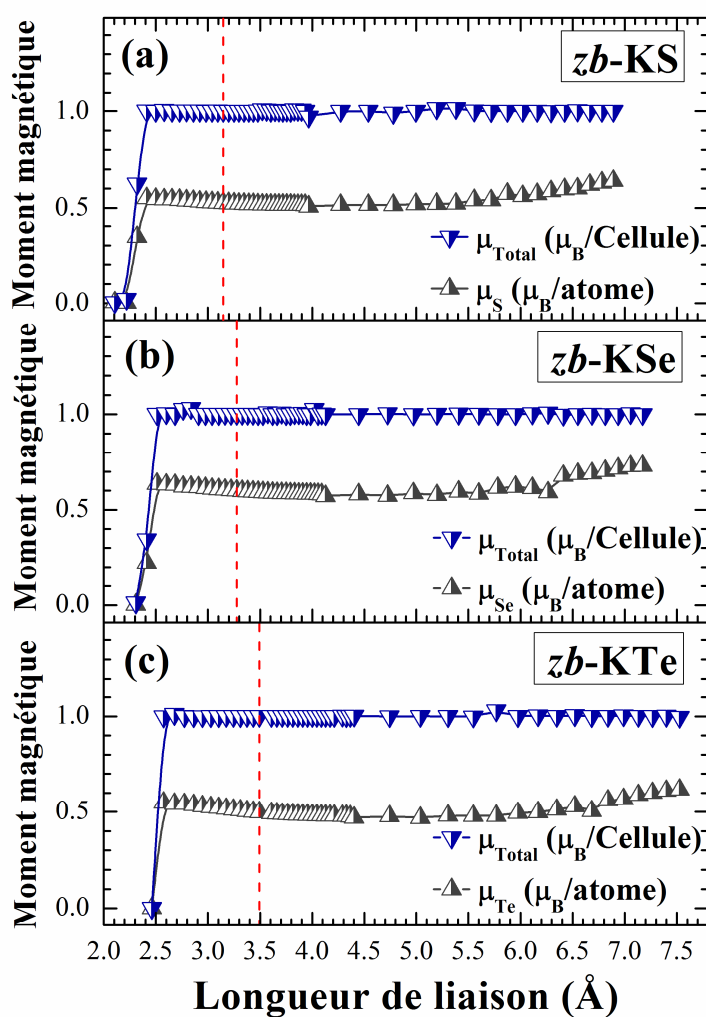


Fig. IV.3.2.3: La variation du moment magnétique total μ_{tot} et par atome μ_{S} , μ_{Se} , et μ_{Te} en fonction de la longueur de liaison des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans la phase ZB en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) indique la longueur de liaison à l'équilibre.

IV.3.3 La structure de bande des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te)

Dans la structure électronique des matériaux magnétiques FM ou DM, il existe une différence de population entre les spins majoritaires et les spins minoritaires au niveau de Fermi [99]. La figure IV.3.3.1 présente un schéma de bandes d'énergie pour (a) un métal, (b) un semi-conducteur, (c) un semi-métal et (d) un demi-métal. (X. L. Wang (2008), Réf. [100]). On remarque qu'au niveau de Fermi E_F , il existe une différence de population entre les spins majoritaires et les spins minoritaires.

Dans la théorie des bandes, les matériaux sont définis comme étant isolants, semi-conducteurs, métalliques et demi-métalliques, suivant la structure de bande électronique. Dans les métaux, les bandes de valence et de conduction se chevauchent, causant ainsi la pénétration du niveau de Fermi dans la bande de conduction (Fig. IV.3.3.1 (a)). Ces bandes sont séparées par un large gap pour les isolants et un petit gap pour les semi-conducteurs (Fig. IV.3.3.1 (b)). On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. S'il y a un petit chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, le matériau devient alors un semi-métal (Fig. IV.3.3.1 (c)). Les matériaux demi-métalliques [7, 8] constituent une nouvelle classe de matériaux, qui sont métalliques pour une direction de spin et semi-conducteurs pour l'autre direction (Fig. IV.3.3.1 (d)).

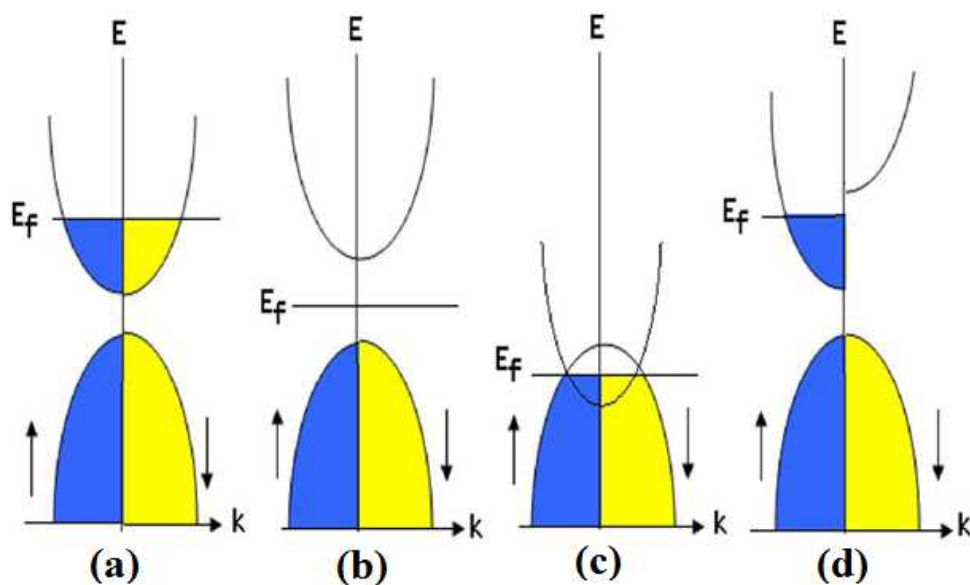


Fig. IV.3.3.1: Diagrammes de bandes d'énergie pour (a) un métal, (b) un semi-conducteur, (c) un semi-métal et (d) un demi-métal. (X. L. Wang (2008), Réf. [100]).

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les zones de Brillouin pour les deux structures cristallines zinc-blende (ZB) et wurtzite (WZ), sont illustrées dans la figure IV.3.3.2. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de hautes symétries ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points.

Par la suite, nous avons calculés les structures de bandes avec polarisation de spins par la méthode (FP-LAPW) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ GGA-PBE des trois composés dans les deux phases zinc-blende (ZB) et wurtzite (WZ) seulement, qui se présentent comme des phases importantes du point de vue technologique.

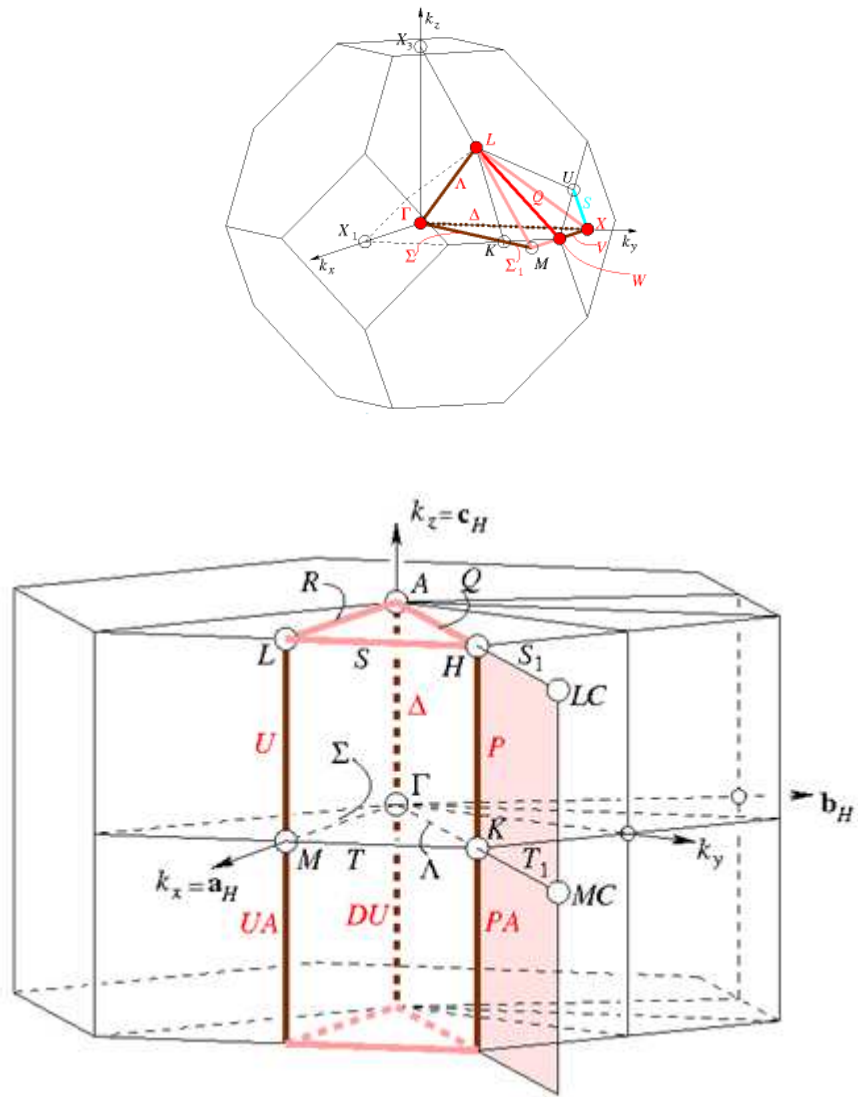


Fig. IV.3.3.2 : La zone de Brillouin (BZ) des structures cristallines zinc-blende (ZB) (en haut) et wurtzite (WZ) (en bas).

IV.3.3.1 La structure de bande des composés LiX (X=S, Se, Te)

Les structures de bandes des trois composés LiS, LiSe et LiTe, calculées avec polarisation de spin dans les deux directions de spin majoritaires et minoritaires dans les deux phases ZB et WZ sont présentées dans les figures IV.3.3.3 et IV.3.3.4, respectivement, en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. Nous avons remarqué que les structures de bandes des composés LiS (dans les deux phases ZB et WZ) et LiSe (dans la phase ZB) calculées par GGA-PBE sont demi-métalliques, à cause du caractère métallique dans la direction de spin minoritaires, et l'apparition d'un gap fondamental et d'un gap demi-métallique (DM) dans la direction de spin majoritaires. Cette conclusion confirme les résultats obtenus précédemment dans les propriétés structurales et magnétiques. Cependant, les structures de bandes des trois chalcogénures de lithium calculées par mBJ-GGA-PBE, possèdent un caractère demi-métallique, et ceci dans les deux phases ZB et WZ avec des apparences d'un semi-conducteur et d'un métal dans les deux directions de spin majoritaires et minoritaires, respectivement.

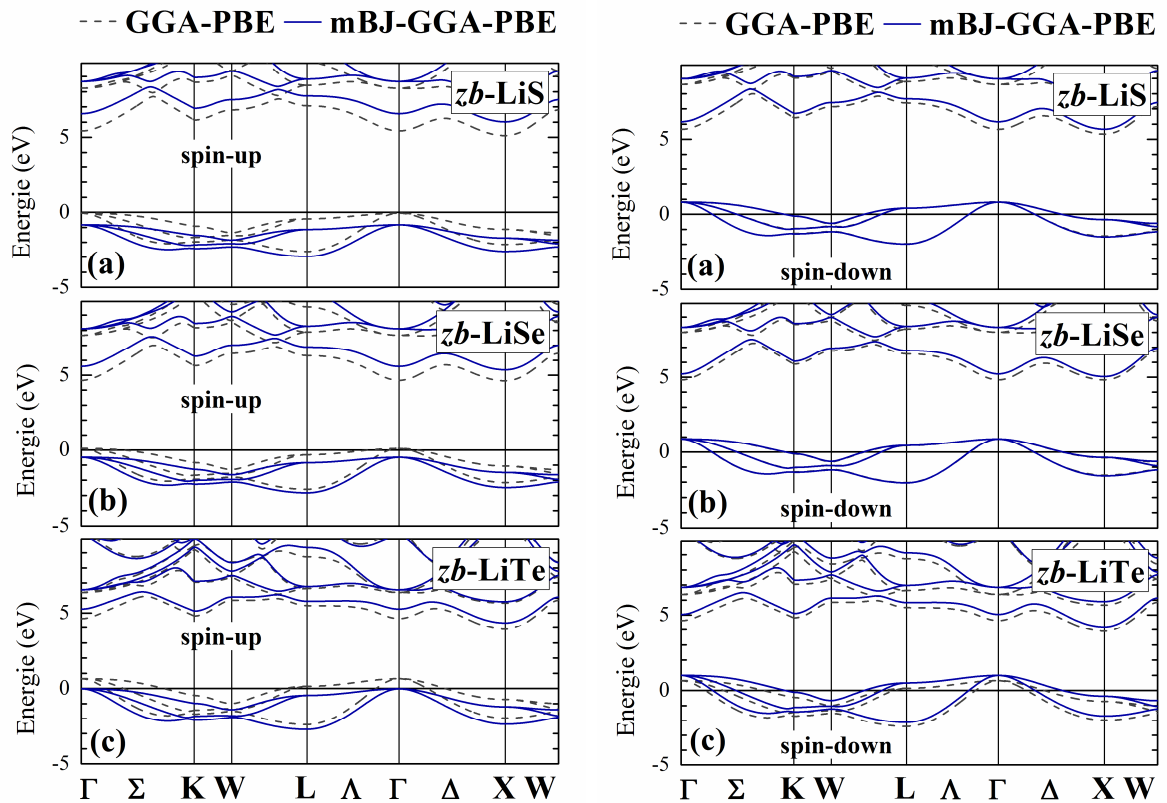


Fig. IV.3.3.3: Calcul spin-polarisé des structures de bandes des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans la phase ZB calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBE (trait tiré) et mBJ-GGA-PBE (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Le Tableau IV.3.3.1 montre les valeurs calculées du gap demi-métallique (gap DM) et du gap fondamental (E_g) des composés LiX dans les deux phases ZB et WZ. En comparant les résultats obtenus avec GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, nous avons observé qu'il y a une correction surprenante faite par l'approche mBJ-GGA-PBE. En effet, les valeurs du gap ont été trouvés plus grandes que celles obtenues avec GGA-PBE et que certains composés ont changé leur caractère métallique vers un demi-métal.

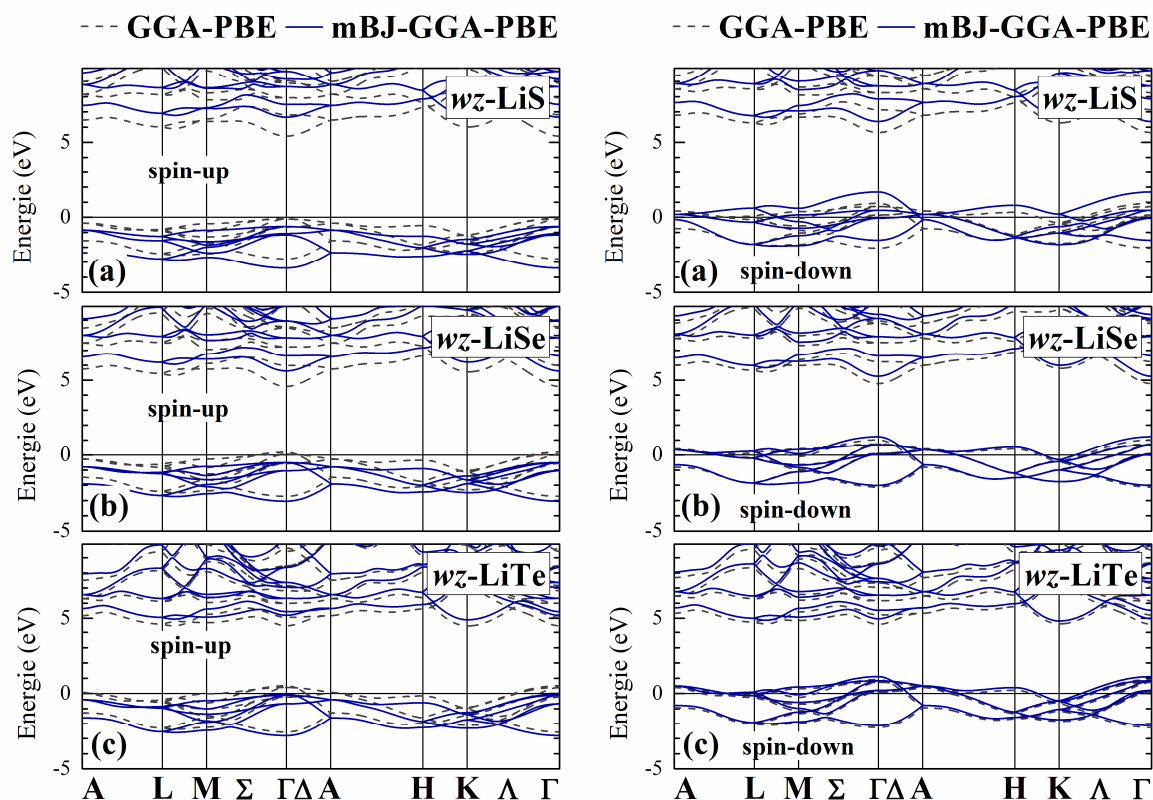


Fig. IV.3.3.4: Calcul spin-polarisé des structures de bandes des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans la phase WZ calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBE (trait tiré) et mBJ-GGA-PBE (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Afin d'étudier l'effet de la pression sur le gap fondamental et le gap demi-métallique, nous avons présenté dans la Fig. IV.3.3.5, les variations des gaps direct $E_g(\Gamma-\Gamma)$ et indirect $E_g(\Gamma-X)$ et du gap demi-métallique (gap DM) calculées par mBJ-GGA-PBE dans la direction des spins majoritaires en fonction du rapport des volumes V/V_0 des composés LiX (X = S, Se et Te) dans la phase ZB.

En augmentant le volume, nous avons observé que le gap direct augmente et que le gap indirect diminue pour un rapport de volume V/V_0 égal à 1.10, 1.05 et 1.20 pour LiS, LiSe et LiTe, respectivement.

D'après la Fig. IV.3.3.5, les bandes de conduction aux points de hautes symétrie Γ et X se croisent, ceci signifie qu'à cet endroit, le gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$) devient un gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$). Concernant le gap demi-métallique, nous avons observé qu'en diminuant le volume, le gap DM diminue rapidement pour les trois composés et devient même négatif pour le composé LiTe.

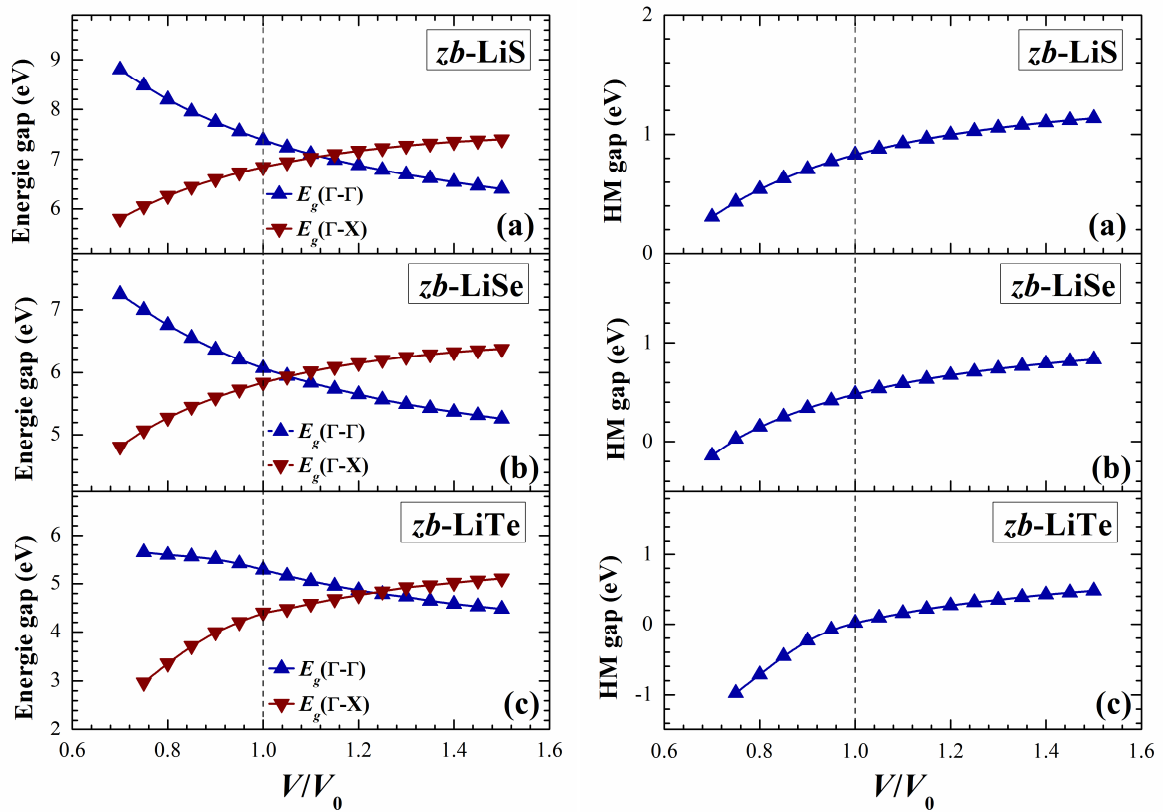


Fig. IV.3.3.5: La variation des gaps direct $E_g(\Gamma-\Gamma)$ et indirect $E_g(\Gamma-X)$ et du gap demi-métallique (gap DM) dans la direction des spins majoritaires en fonction du rapport des volumes V/V_0 (V_0 : Volume d'équilibre) des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans la phase ZB en utilisant mBJ-GGA-PBE.

Tableau IV.3.3.1: Les valeurs du gap demi-métallique (gap demi-métallique DM ou spin flip gap), et du gap fondamental (E_g) obtenues à partir des structures de bandes dans la direction de spin majoritaire des composés LiX (X = S, Se et Te) dans les trois phases NaCl, ZB et WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

			gap DM	E_g
LiS	NaCl	GGA-PBE		
		mBJ-GGA-PBE	0.36	6.9
	ZB	[32] GGA-PBE	0	
		GGA-PBE	0.06	5.5
		mBJ-GGA-PBE	0.83	6.8
	WZ	[32] GGA-PBE	0.03	
		GGA-PBE	0.06	5.5
		mBJ-GGA-PBE	0.61	7.3
		[33] GGA-PBE	0.24	
LiSe	NaCl	GGA-PBE		
		mBJ-GGA-PBE	-0.02	5.8
	ZB	GGA-PBE	-0.01	4.5
		mBJ-GGA-PBE	0.48	5.8
	WZ	GGA-PBE	-0.18	4.4
		mBJ-GGA-PBE	0.51	6.1
LiTe	NaCl	GGA-PBE		
		mBJ-GGA-PBE		
	ZB	GGA-PBE		
		mBJ-GGA-PBE	0.02	4.4
	WZ	GGA-PBE		
		mBJ-GGA-PBE	0.04	4.9

IV.3.3.2 La structure de bande des composés NaX (X=S, Se, Te)

Les structures de bandes des trois composés NaS, NaSe et NaTe, calculées avec polarisation de spin dans les deux directions de spin majoritaires et minoritaires dans les deux phases ZB et WZ sont présentées dans les figures IV.3.3.6 et IV.3.3.7, respectivement, en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. Nous avons remarqué que les structures de bandes des trois chalcogénures de sodium obtenues par les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, possèdent un caractère demi-métallique, et ceci dans les deux phases ZB et WZ avec des apparences d'un semi-conducteur et d'un métal dans les deux directions de spin majoritaires et minoritaires, respectivement. Cette conclusion confirme les résultats obtenus précédemment dans les propriétés structurales et magnétiques. La nature du gap dans la direction de spin majoritaire est directe avec le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point Γ comme indiqué dans le Tableau IV.3.3.2.

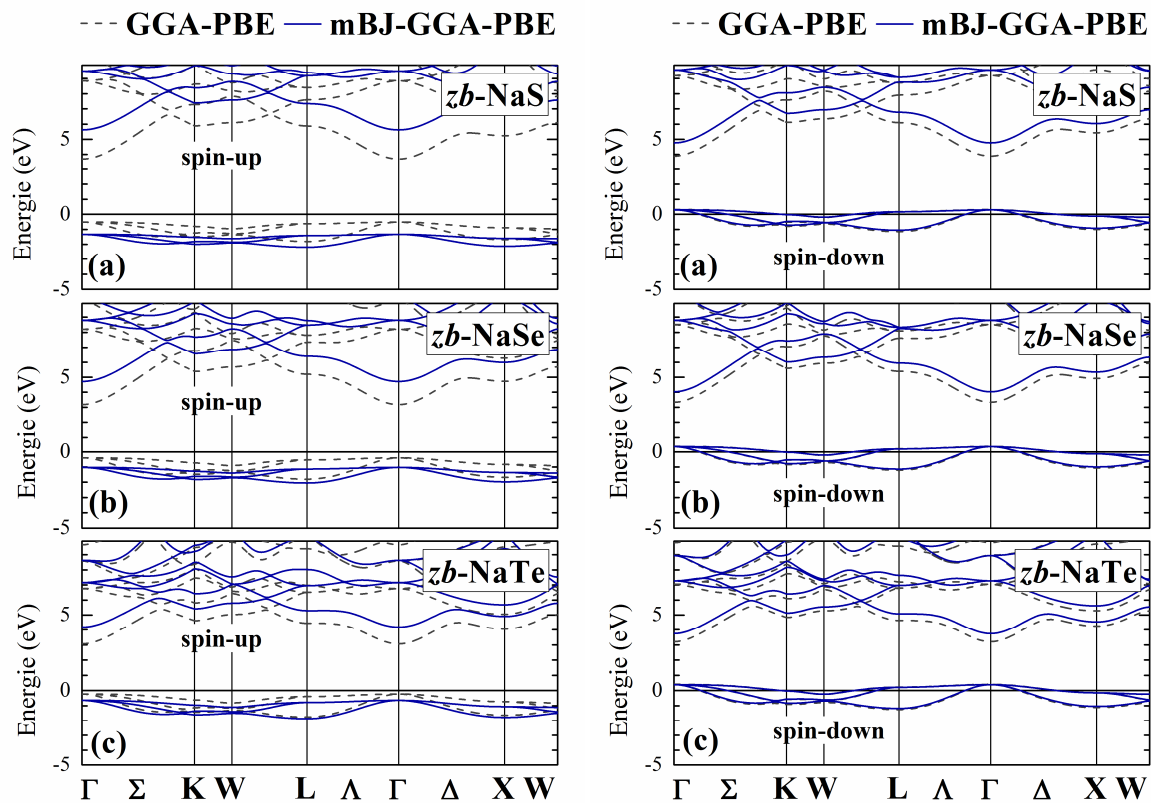


Fig. IV.3.3.6: Calcul spin-polarisé des structures de bandes des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans la phase ZB calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBE (trait tiré) et mBJ-GGA-PBE (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

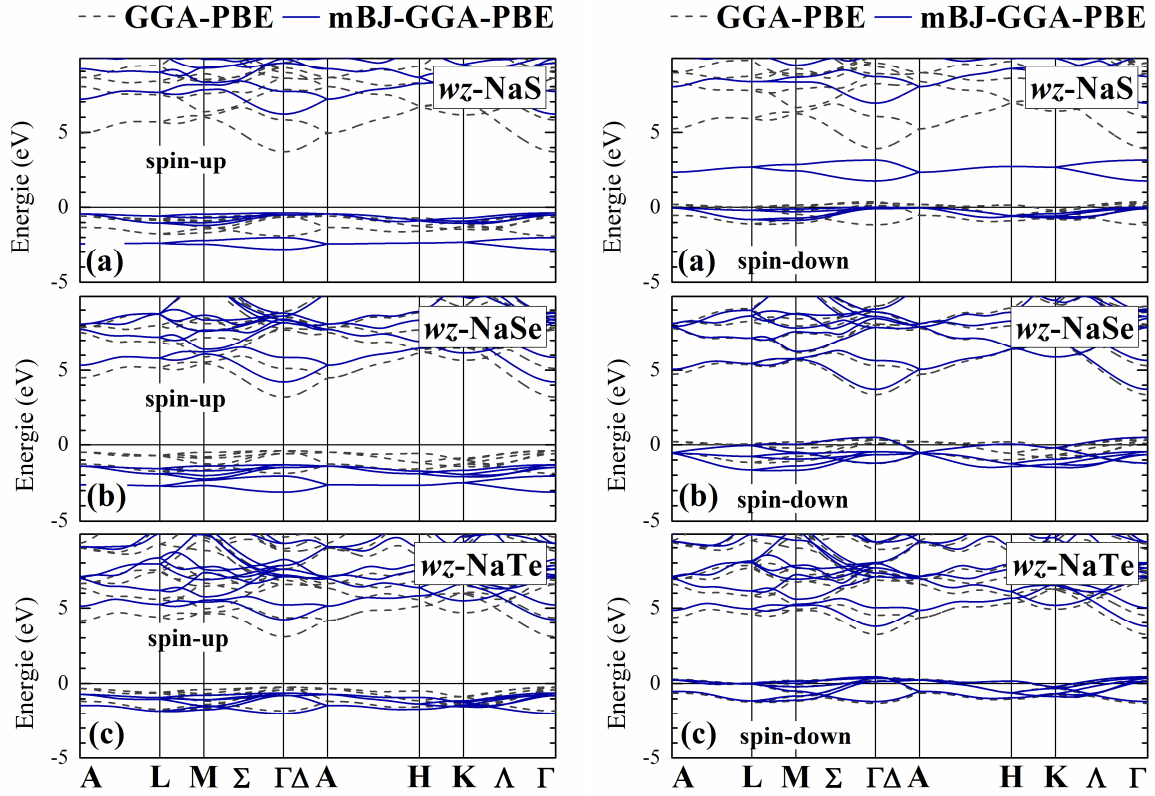


Fig. IV.3.3.7: Calcul spin-polarisé des structures de bandes des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans la phase WZ calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBE (trait tiré) et mBJ-GGA-PBE (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Le Tableau IV.3.3.2 montre les valeurs calculées du gap demi-métallique (gap DM) et du gap fondamental (E_g) des composés NaX dans les phases NaCl, ZB et WZ. Dans cette étude, le gap est équivalent au minimum de la bande de conduction moins le maximum de la bande de valence alors que le gap DM est calculé comme la différence entre le niveau de Fermi et le maximum de la bande de valence. Les valeurs du gap calculées par mBJ-GGA-PBE sont généralement plus élevées que celles calculées par GGA-PBE pour tous les composés binaires considérés.

Afin d'étudier l'effet de la pression sur le gap fondamental et le gap demi-métallique, nous avons présenté dans la Fig. IV.3.3.8, l'effet de la déformation sur les propriétés électroniques des composés NaX (X = S, Se et Te) dans la phase ZB. A cet effet, nous avons calculées par mBJ-GGA-PBE les variations des gaps direct E_g (Γ - Γ) et indirect E_g (Γ -X) et du gap demi-métallique (gap DM) en fonction du rapport des volumes V/V_0 dans la direction des spins majoritaires.

D'après la Fig. IV.3.3.8, nous avons trouvé que la contrainte de compression sur les composés NaX dans la phase ZB conduit légèrement à une réduction du gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$) alors que le gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) augmente. L'inverse est vrai pour la contrainte de dilatation dans ces composés. Le gap demi-métal suit la même tendance que le gap indirect. Les composés NaS, NaSe et NaTe, sous une contrainte (V/V_0) équivalente à 0.70, 0.65 et 0.80, respectivement, présentent un croisement des bandes Γ et X, et le gap fondamental change sa directivité du gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) vers un gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$).

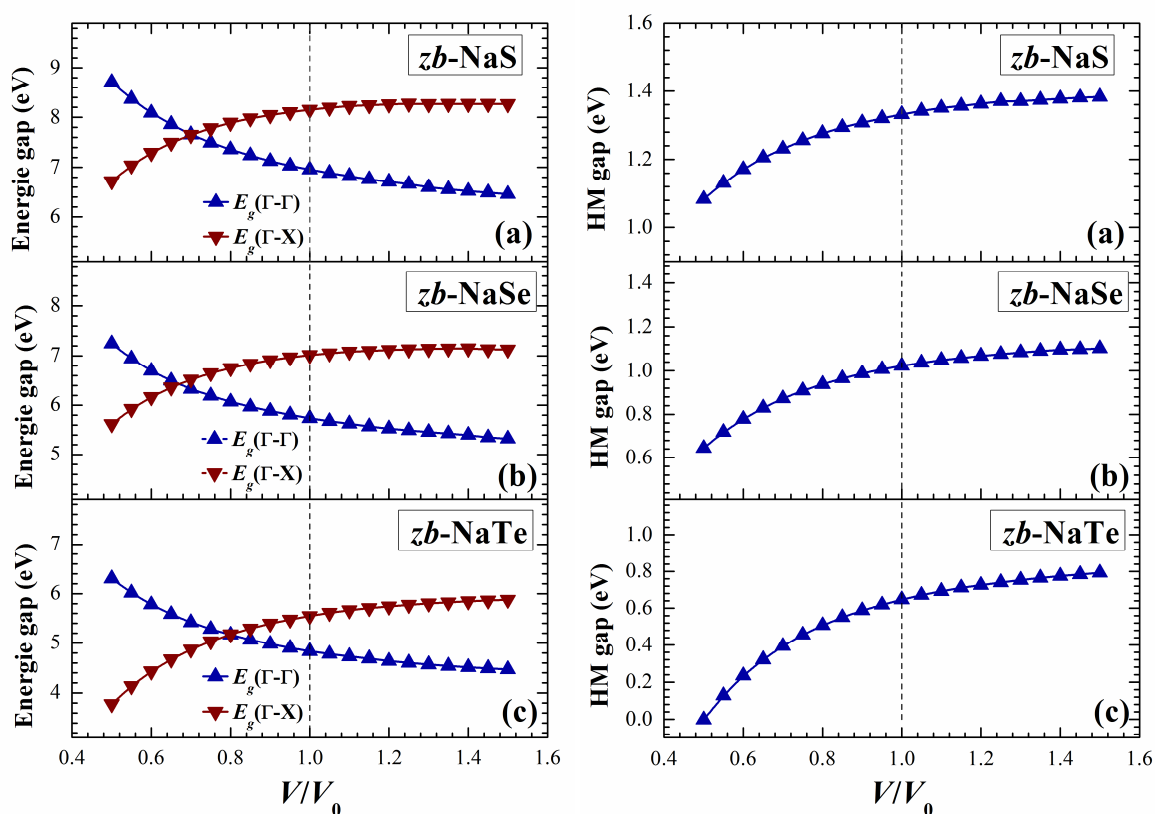


Fig. IV.3.3.8: La variation des gaps direct E_g (Γ - Γ) et indirect E_g (Γ -X) et du gap demi-métallique (gap DM) dans la direction des spins majoritaires en fonction du rapport des volumes V/V_0 (V_0 : Volume d'équilibre) des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans la phase ZB en utilisant mBJ-GGA-PBE.

Tableau IV.3.3.2: Les valeurs du gap demi-métallique (gap demi-métallique DM ou spin flip gap), et du gap fondamental (E_g) obtenues à partir des structures de bandes dans la direction de spin majoritaire des composés LiX (X = S, Se et Te) dans les trois phases NaCl, ZB et WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

				gap DM	E_g	
NaS	NaCl		GGA-PBE	0.22	4.6	
			mBJ-GGA-PBE	1.1	7.0	
		[43]	GGA	0.23		
		[33]	GGA	0.22		
	ZB		GGA-PBE	0.51	4.2	
			mBJ-GGA-PBE	1.3	7.0	
			[32]	GGA	0.46	
			[43]	GGA	0.52	
	WZ		GGA-PBE	0.51	4.2	
			mBJ-GGA-PBE	0.37	6.6	
		[33]	GGA	0.52		
NaSe	NaCl		GGA-PBE	0.049	3.7	
			mBJ-GGA-PBE	0.71	5.7	
		[43]	GGA	0.06		
	ZB		GGA-PBE	0.39	3.6	
			mBJ-GGA-PBE	1.0	5.7	
		[43]	GGA	0.39		
	WZ		GGA-PBE	0.39	3.6	
			mBJ-GGA-PBE	1.3	5.5	
NaTe	NaCl		GGA-PBE	-	-	
			mBJ-GGA-PBE	0.21	4.8	
	ZB		GGA-PBE	0.23	3.3	
			mBJ-GGA-PBE	0.65	4.8	
		[43]	GGA	0.22		
	WZ		GGA-PBE	0.23	3.3	
			mBJ-GGA-PBE	0.63	4.8	

IV.3.3.3 La structure de bande des composés KX (X=S, Se, Te)

Dans les figures IV.3.3.9 et IV.3.3.10, les structures de bandes électroniques de KX (X = S, Se et Te) dans les phases ZB et WZ sont présentées respectivement. Pour le KS, KSe et KTe dans les phases ZB et WZ, nous avons trouvé que la direction des spins minoritaires est métallique tandis que dans la direction des spins majoritaires, il existe un gap (E_g) autour du niveau de Fermi. Cela implique que les composés binaires KX sont des composés ferromagnétiques demi-métallique avec un gap demi-métallique (DM). La nature du gap dans la direction des spins majoritaires est indirecte dans les phases ZB et WZ avec le maximum de la bande de valence dans la direction Σ et le minimum de la bande de conduction au point Γ comme indiqué dans le Tableau IV.3.3.3. Dans la phase NaCl (figure non montrée), la nature du gap dans la direction des spins majoritaires est directe avec le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point Γ . Les valeurs

du gap et du gap DM des composés KX dans les phases NaCl, ZB et WZ ont été présentées dans le Tableau IV.3.3.3.

Le gap demi-métallique (gap DM) apparaît dans la direction des spins majoritaires de nos structures de bande pour les trois composés, et est déterminé comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des bandes de conduction par rapport au niveau de Fermi et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des bandes de valence.

Utiliser GGA-PBE, nos résultats sont en bon accord avec d'autres études de Gao *et al.* [32] et Moradi *et al.* [33] pour le composé KS dans les phases NaCl, ZB et WZ. Les valeurs du gap calculé et du gap demi-métallique de mBJ-GGA-PBE sont généralement plus élevées que celles calculées par GGA-PBE pour les composés binaires considérés.

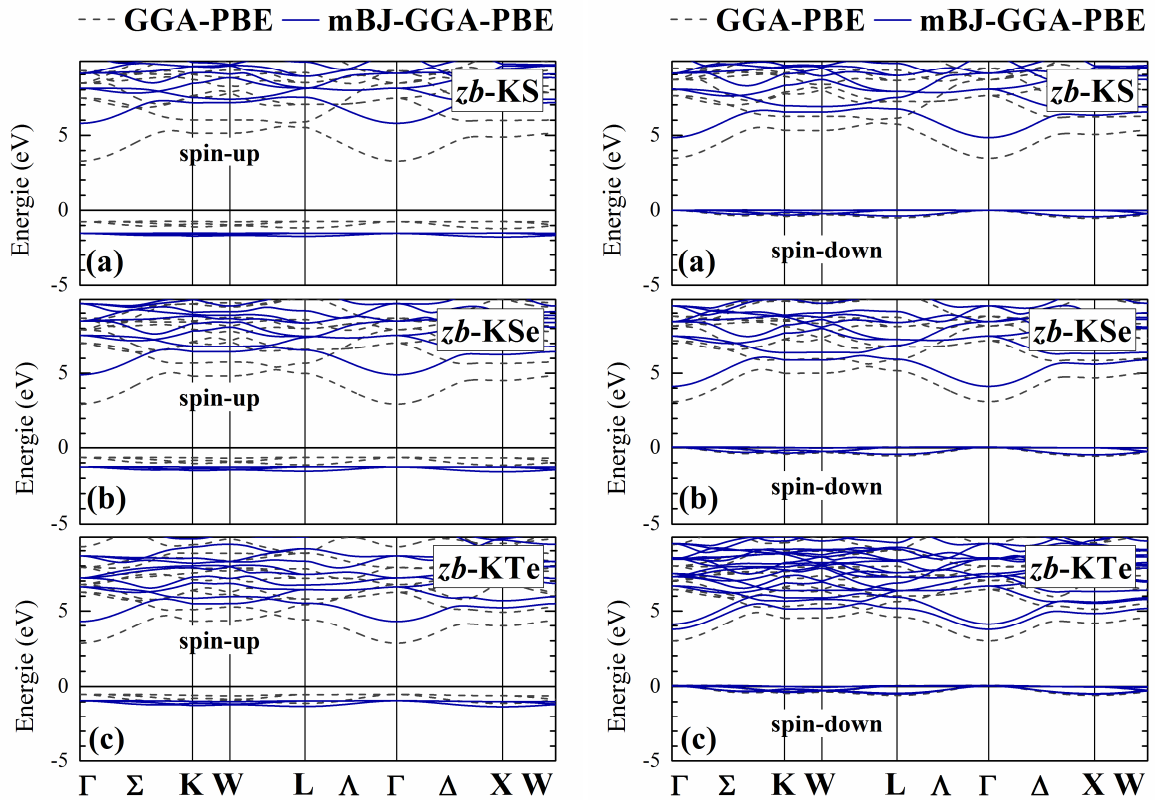


Fig. IV.3.3.9: Calcul spin-polarisé des structures de bandes des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans la phase ZB calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBE (trait tiré) et mBJ-GGA-PBE (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

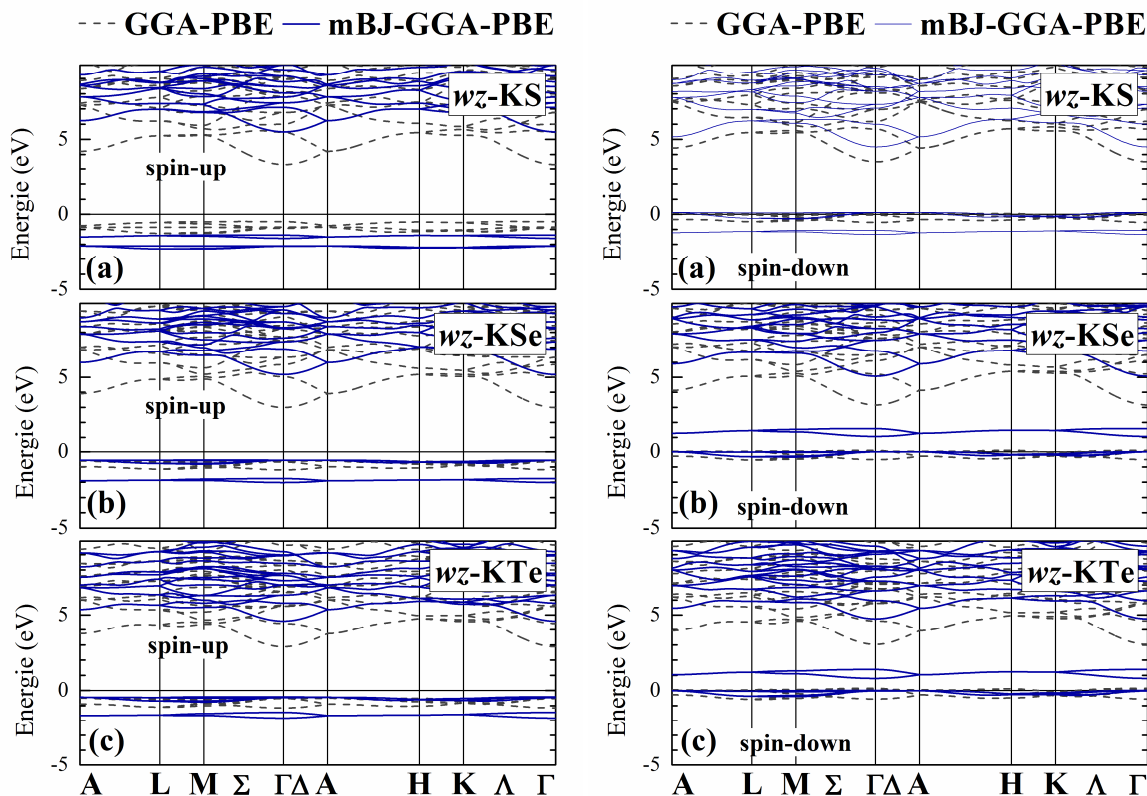


Fig. IV.3.3.10: Calcul spin-polarisé des structures de bandes des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans la phase WZ calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et les deux approximations GGA-PBE (trait tiré) et mBJ-GGA-PBE (trait plein). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Afin d'étudier l'effet de la pression sur le gap fondamental et le gap demi-métallique, nous avons présenté dans la Fig. IV.3.3.11, l'effet de la déformation sur les propriétés électroniques des composés KX (X = S, Se et Te) dans la phase ZB. A cet effet, nous avons calculées par mBJ-GGA-PBE les variations des gaps direct E_g (Γ - Γ) et indirect E_g (Γ -X) et du gap demi-métallique (gap DM) en fonction du rapport des volumes V/V_0 dans la direction des spins majoritaires.

D'après la Fig. IV.3.3.11, nous avons trouvé que la contrainte de compression sur les composés KX dans la phase ZB conduit à une légère réduction de gap indirect ($\Sigma \rightarrow \Gamma$) alors que le gap indirect ($\Sigma \rightarrow \Gamma$) augmente. L'inverse est vrai pour la contrainte de la dilatation dans ces composés. Le gap demi-métal suit la même tendance que le gap indirect ($\Sigma \rightarrow X$). Les composés KS, KSe et KTe sous une contrainte (V/V_0) équivalente à 0.60, 0.55 et 0.65, respectivement, présentent un croisement des bandes Γ et X, se transformant ainsi du gap direct ($\Sigma \rightarrow \Gamma$) vers un gap indirect ($\Sigma \rightarrow X$).

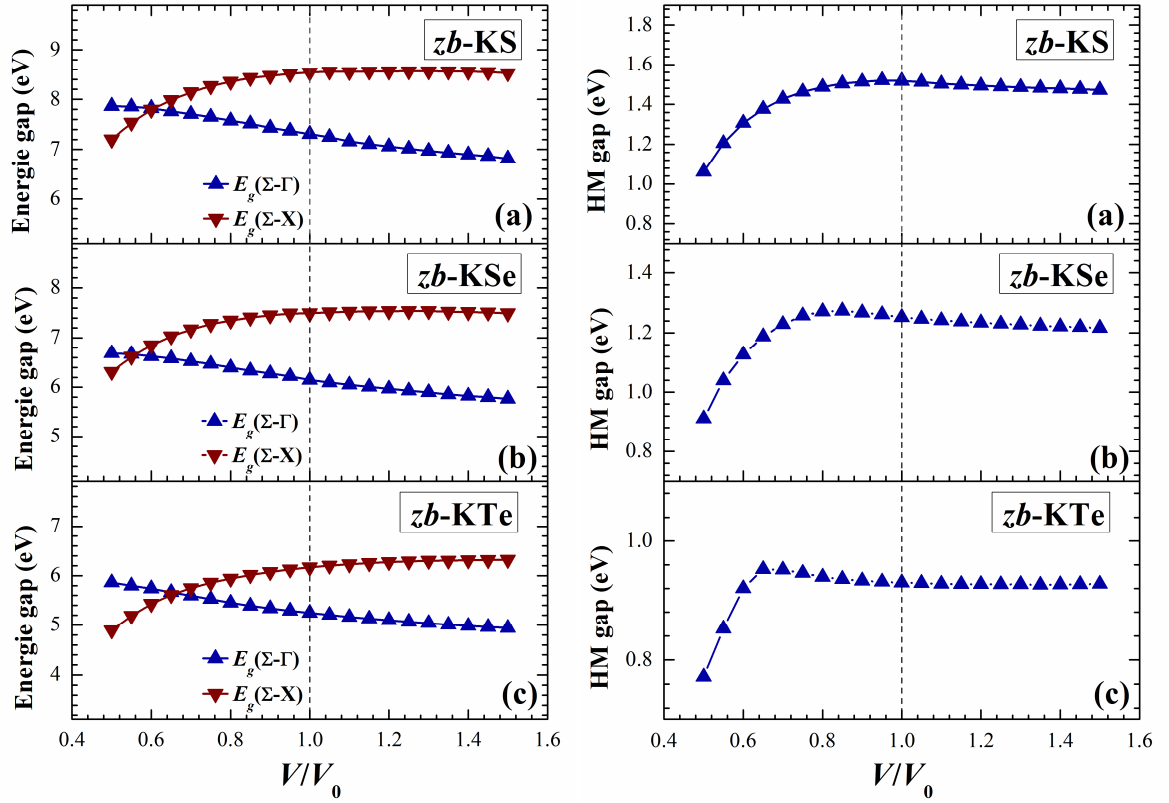


Fig. IV.3.3.11: La variation des gaps direct E_g (Γ - Γ) et indirect E_g (Γ -X) et du gap demi-métallique (gap DM) dans la direction des spins majoritaires en fonction du rapport des volumes V/V_0 (V_0 : Volume d'équilibre) des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans la phase ZB en utilisant mBJ-GGA-PBE.

Tableau IV.3.3.3: Les valeurs du gap demi-métallique (gap demi-métallique DM ou spin flip gap), et du gap fondamental (E_g) obtenues à partir des structures de bandes dans la direction des spins majoritaires des composés KX (X = S, Se et Te) dans les trois phases NaCl, ZB et WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

			gap DM	E_g	
KS	NaCl	GGA-PBE	0.40	4.4	
		mBJ-GGA-PBE	1.30	7.0	
	ZB	[32] GGA-PBE	0.41	4.0	
		mBJ-GGA-PBE	1.5	7.3	
		[32] GGA-PBE	0.46	3.8	
		mBJ-GGA-PBE	1.40	6.9	
KSe	NaCl	GGA-PBE	0.30	3.7	
		mBJ-GGA-PBE	0.96	5.8	
	ZB	GGA-PBE	0.63	3.6	
		mBJ-GGA-PBE	1.30	6.1	
		WZ	GGA-PBE	0.59	3.6
			mBJ-GGA-PBE	0.54	5.7
KTe	NaCl	GGA-PBE	0.13	3.4	
		mBJ-GGA-PBE	0.58	4.9	
	ZB	GGA-PBE	0.51	3.4	
		mBJ-GGA-PBE	0.93	5.2	
		WZ	GGA-PBE	0.48	3.6
			mBJ-GGA-PBE	0.42	5.0

IV.3.4 La densité d'états des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te)

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsables du magnétisme dans ces composés magnétiques. Le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux (nous avons utilisé 5000 points spéciaux dans la zone de Brillouin totale (BZ)). A cet effet, nous allons présenter le calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle pour les spins majoritaires et minoritaires des trois composés, LiX, NaX, et KX (X=S, Se, et Te) dans les deux phases, zinc-blende (ZB) et wurtzite (WZ).

IV.3.4.1 La densité d'états des composés LiX (X=S, Se, Te)

Pour mieux comprendre l'origine magnétisme, nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des composés LiX (X = S, Se et Te) dans les deux phases ZB et WZ. Les résultats sont présentés dans les figures IV.3.4.1 et IV.3.4.2, respectivement.

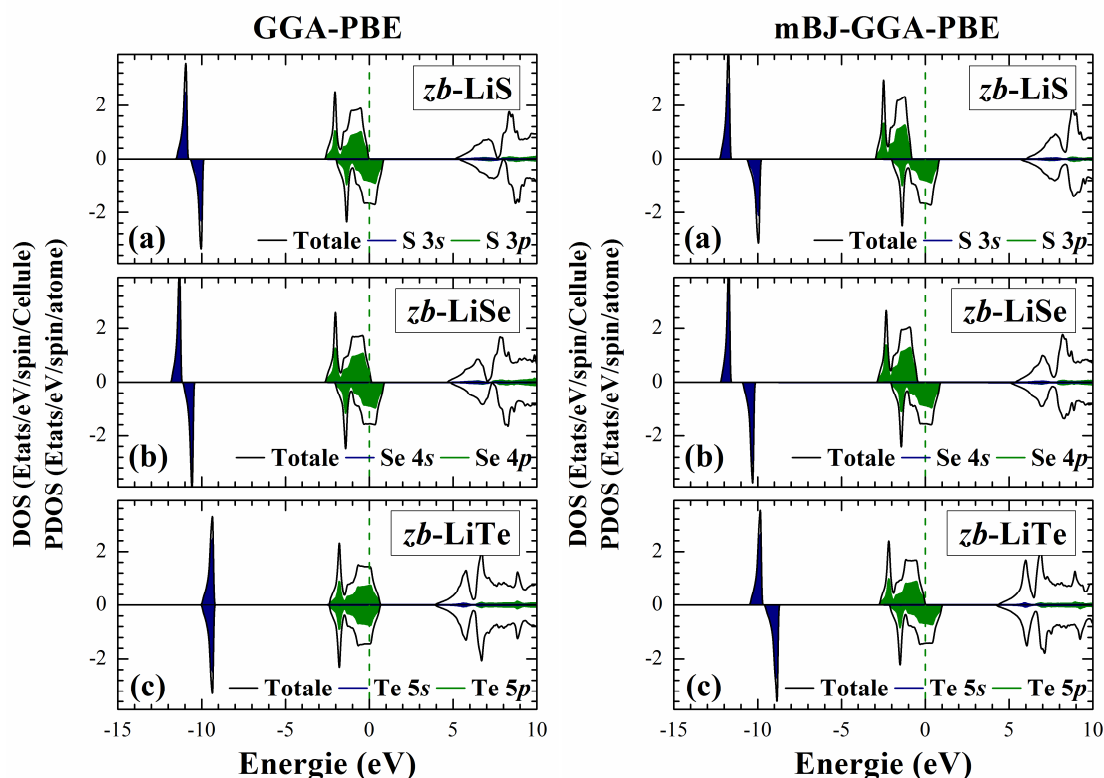


Fig. IV.3.4.1: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans la phase ZB en utilisant GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

Les zones bleues et vertes représentent, respectivement, la contribution des orbitales s et p des atomes S, Se ou Te, tandis que la ligne noire représente la densité d'états totale (DOS). La densité d'états (DOS) confirme les résultats obtenus précédemment, en utilisant GGA-PBE, seulement le composé LiS (dans les deux phases ZB et WZ) et LiSe (dans la phase ZB) ont été trouvés des demi-métaux. En utilisant l'approche mBJ-GGA-PBE, les trois composés ont été trouvés des demi-métaux dans les deux phases ZB et WZ. En comparant la densité d'états (DOS) dans les deux directions des spins majoritaires et minoritaires, nous avons observé que dans les deux approximations, il y a un décalage des pics au niveau de Fermi. Il faut noter, que ce décalage est plus grand en utilisant mBJ-GGA-PBE. Ces pics sont à l'origine formés par les états p des anions X ($X = S, Se$ et Te). Ce résultat signifie que le magnétisme provient des orbitales $3p$, $4p$ et $5p$ des atomes de S, Se ou Te, respectivement.

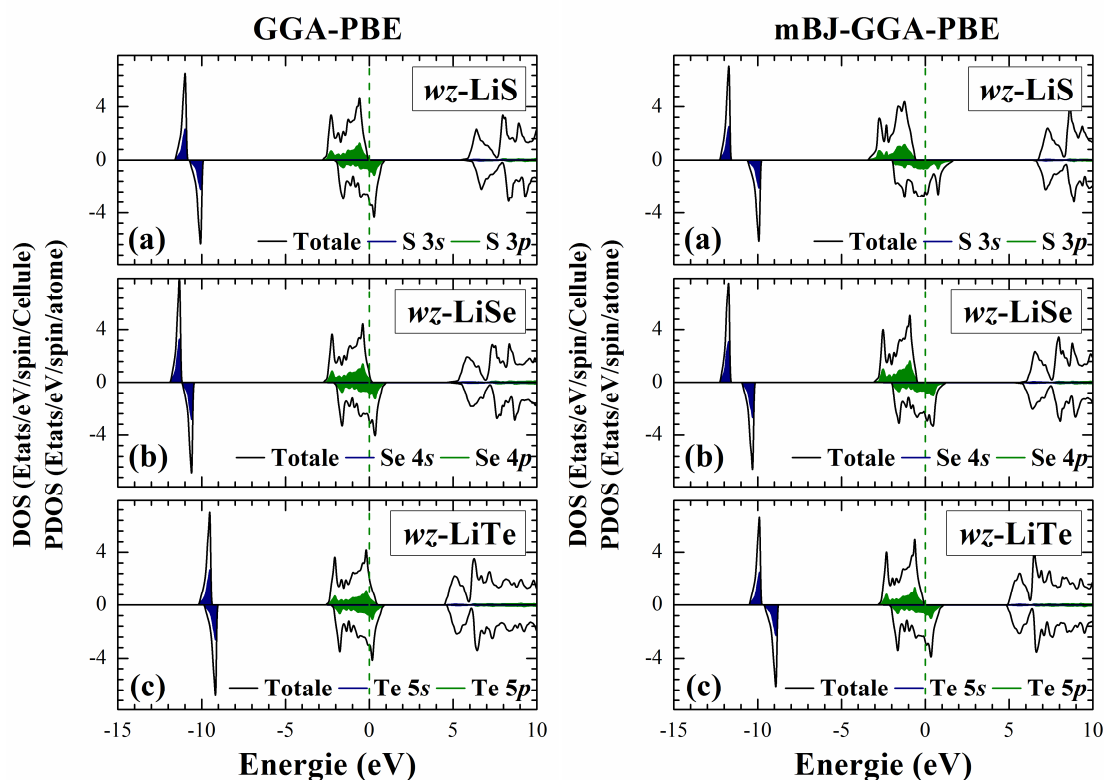


Fig. IV.3.4.2: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans la phase WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

IV.3.4.2 La densité d'états des composés NaX (X=S, Se, Te)

La densité d'états des composés NaX (X=S, Se, Te) dans les deux phases ZB et WZ est évaluée pour mieux comprendre la nature des bandes et l'origine du magnétisme dans ces composés comme il est montré dans les figures IV.3.4.3 et IV.3.4.4. Les zones bleues et vertes représentent, respectivement, la contribution des orbitales s et p des atomes S, Se ou Te, tandis que la ligne noire représente la densité d'états totale (DOS).

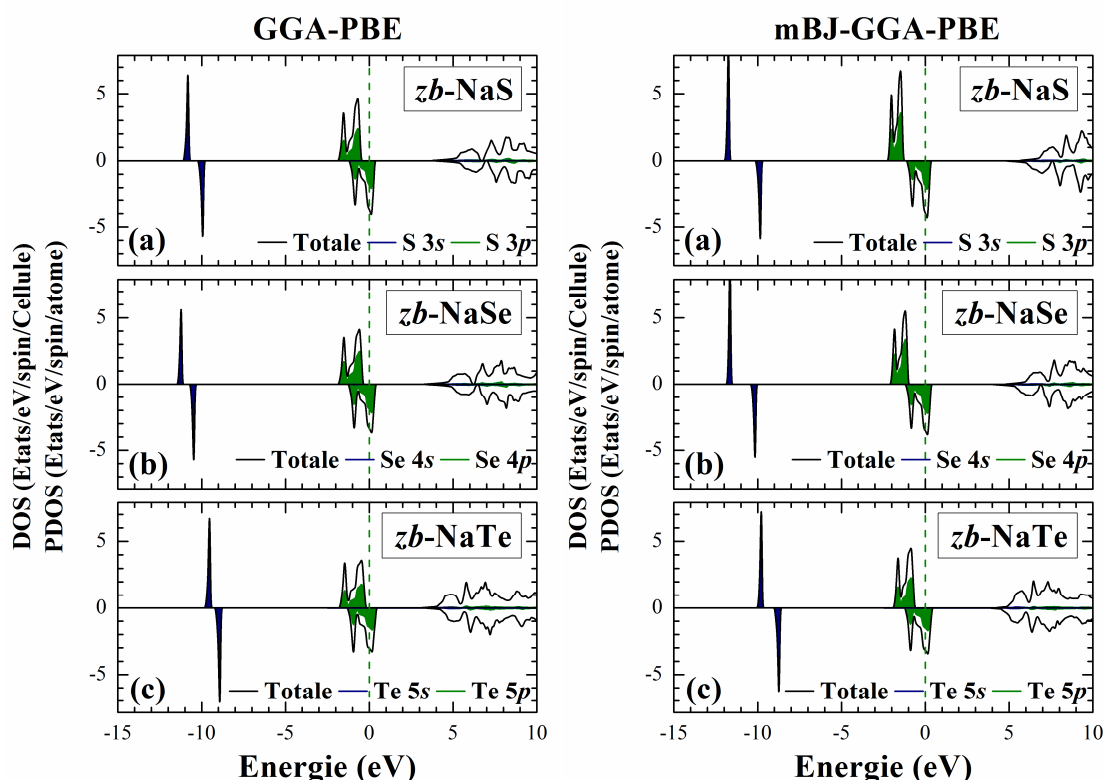


Fig. IV.3.4.3: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans la phase ZB en utilisant GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

Dans les deux directions de spins majoritaires et minoritaires, la contribution dominante au niveau de Fermi provient des orbitales $3p$, $4p$ et $5p$ des atomes S, Se ou Te, respectivement, dans les deux phases ZB et WZ des composés NaX (X=S, Se, Te). Ce résultat indique que le magnétisme dans ces deux phases provient des orbitales $3p$, $4p$ et $5p$ des atomes S, Se ou Te, respectivement, comme pour tous les composés LiX.

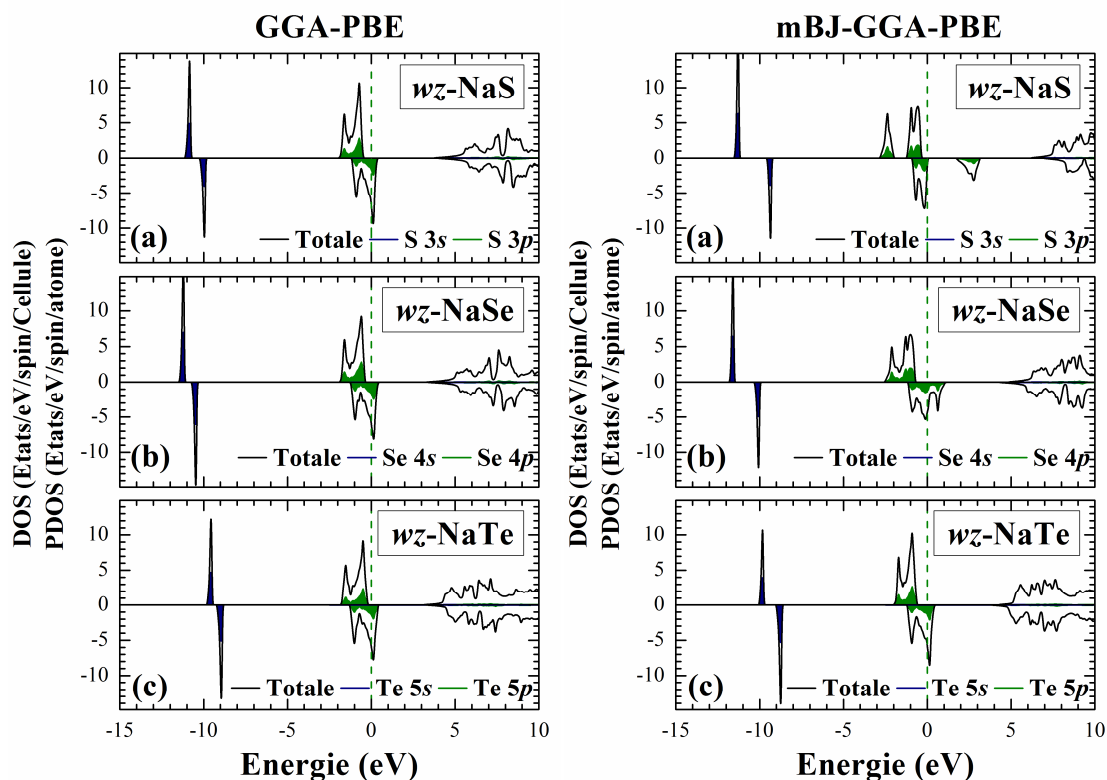


Fig. IV.3.4.4: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans la phase WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

IV.3.4.3 La densité d'états des composés KX (X=S, Se, Te)

La densité d'états des composés KX (X=S, Se, Te) dans les deux phases ZB et WZ est évaluée pour mieux comprendre la nature des bandes et l'origine du magnétisme dans ces composés comme il est montré dans les figures IV.3.4.5 et IV.3.4.6. Les zones bleues et vertes représentent, respectivement, la contribution des orbitales s et p des atomes S, Se ou Te, tandis que la ligne noire représente la densité d'états totale (DOS). Dans les deux directions de spins majoritaires et minoritaires, la contribution dominante au niveau de Fermi provient des orbitales $3p$, $4p$ et $5p$ des atomes S, Se ou Te, respectivement, dans les deux phases ZB et WZ des composés KX (X=S, Se, Te). Ce résultat indique que le magnétisme dans ces deux phases provient des orbitales $3p$, $4p$ et $5p$ des atomes S, Se ou Te, respectivement, comme pour tous les composés NaX et LiX.

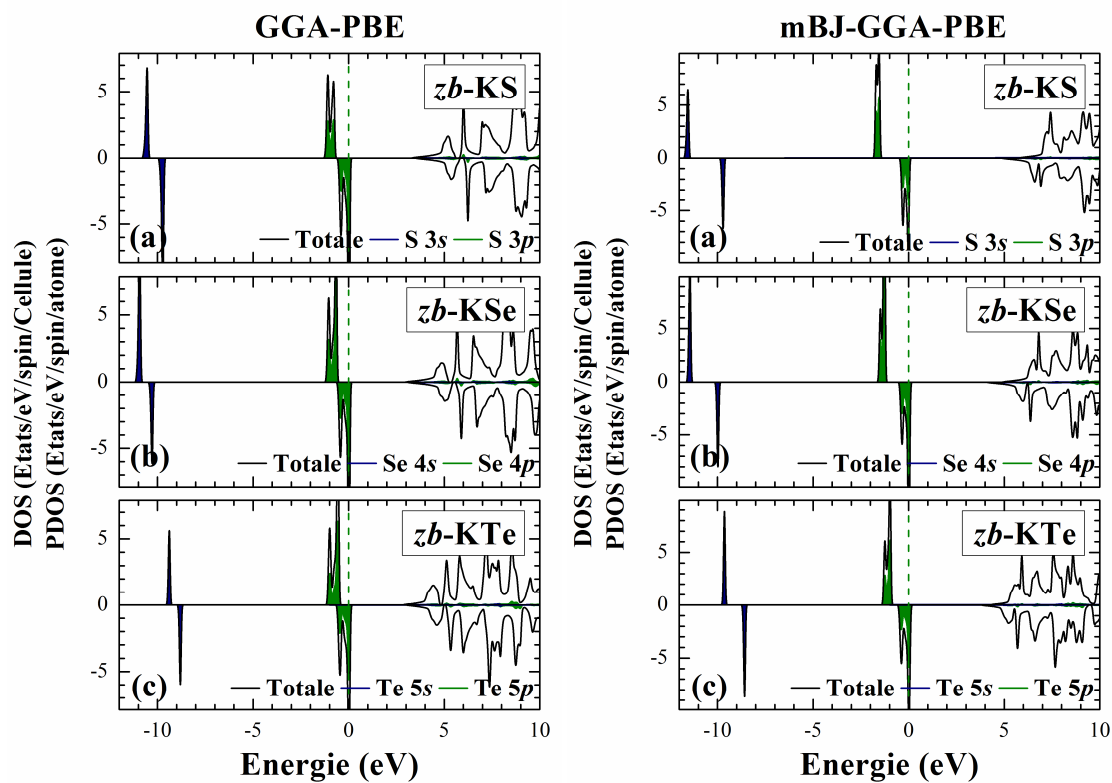


Fig. IV.3.4.5: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans la phase ZB en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

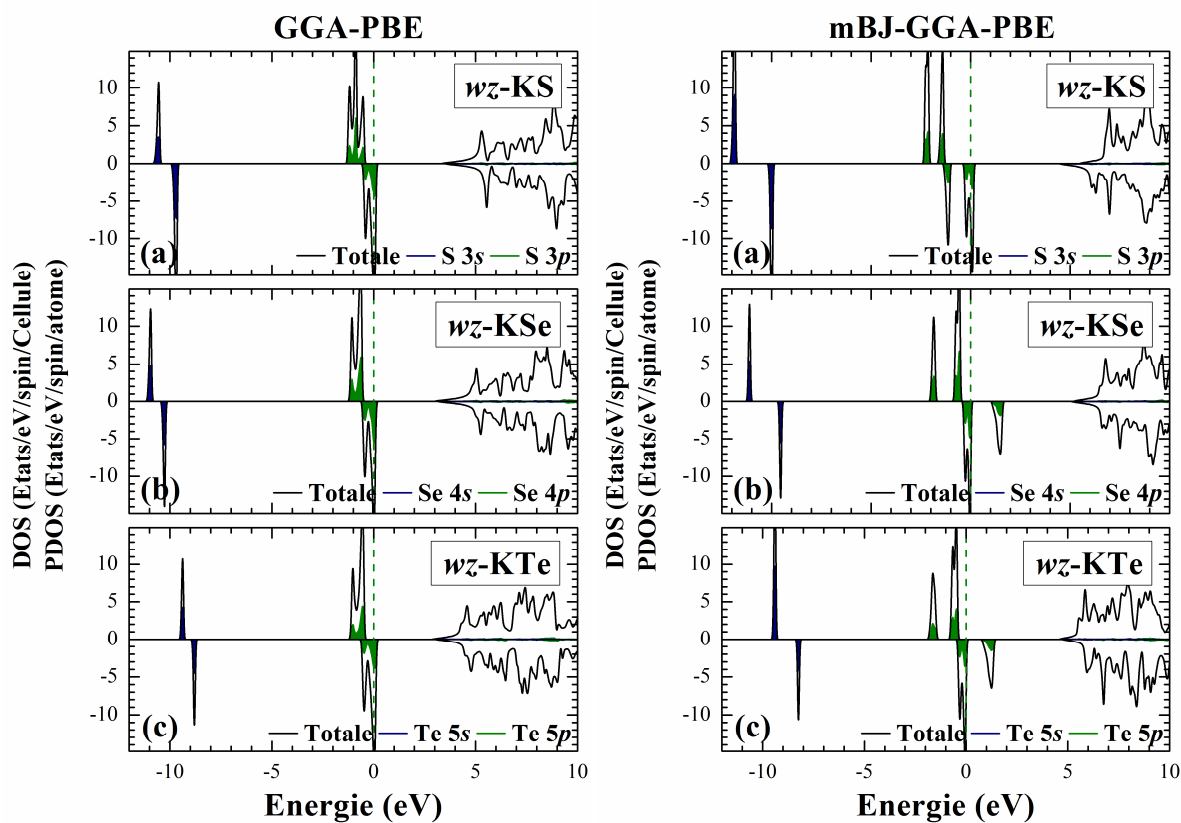


Fig. IV.3.4.6: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans la phase WZ en utilisant GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

IV.3.5 La densité de charge des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te)

Dans le but d'avoir des informations sur la nature de la liaison et le transfert de charge de spin, nous avons calculé la densité de charge totale selon la direction de la liaison et dans le plan des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, Te) dans les deux directions de spin majoritaires et minoritaires, et dans les deux phases ZB et WZ en utilisant l'approximation GGA-PBE

IV.3.5.1 La densité de charge des composés LiX (X=S, Se, Te)

Pour visualiser l'effet de la polarisation de spin, nous avons calculé la densité de charge magnétique ($\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$) dans le plan (110), qui est définie comme étant la différence entre les deux densités de charge obtenues dans les deux directions des spins majoritaires et minoritaires. Les calculs ont été effectués par l'approximation GGA-PBE et les contours sont représentés pour les trois composés LiS, LiSe, et LiTe sur la figure IV.3.5.1.

D'après la figure IV.3.5.1, qu'il n'y a pas de similarité entre les deux densités de charge des spins majoritaires et minoritaires. Ceci implique que la différence $\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$ serait différente de zéro, montrant ainsi une densité de charge magnétique nette. De plus, la distribution des densités de charge magnétique est plus dense autour des anions X (X = S, Se et Te). Ceci interprète le fait que le magnétisme dans les composés LiS, LiSe et LiTe provient principalement des anions S, Se et Te, respectivement.

Toutefois, pour le composé LiTe dans les deux phases ZB et WZ, nous avons observé que la densité de charge magnétique autour de l'anion Te est trop faible, ceci est dû au fait qu'il n'est pas demi-métallique

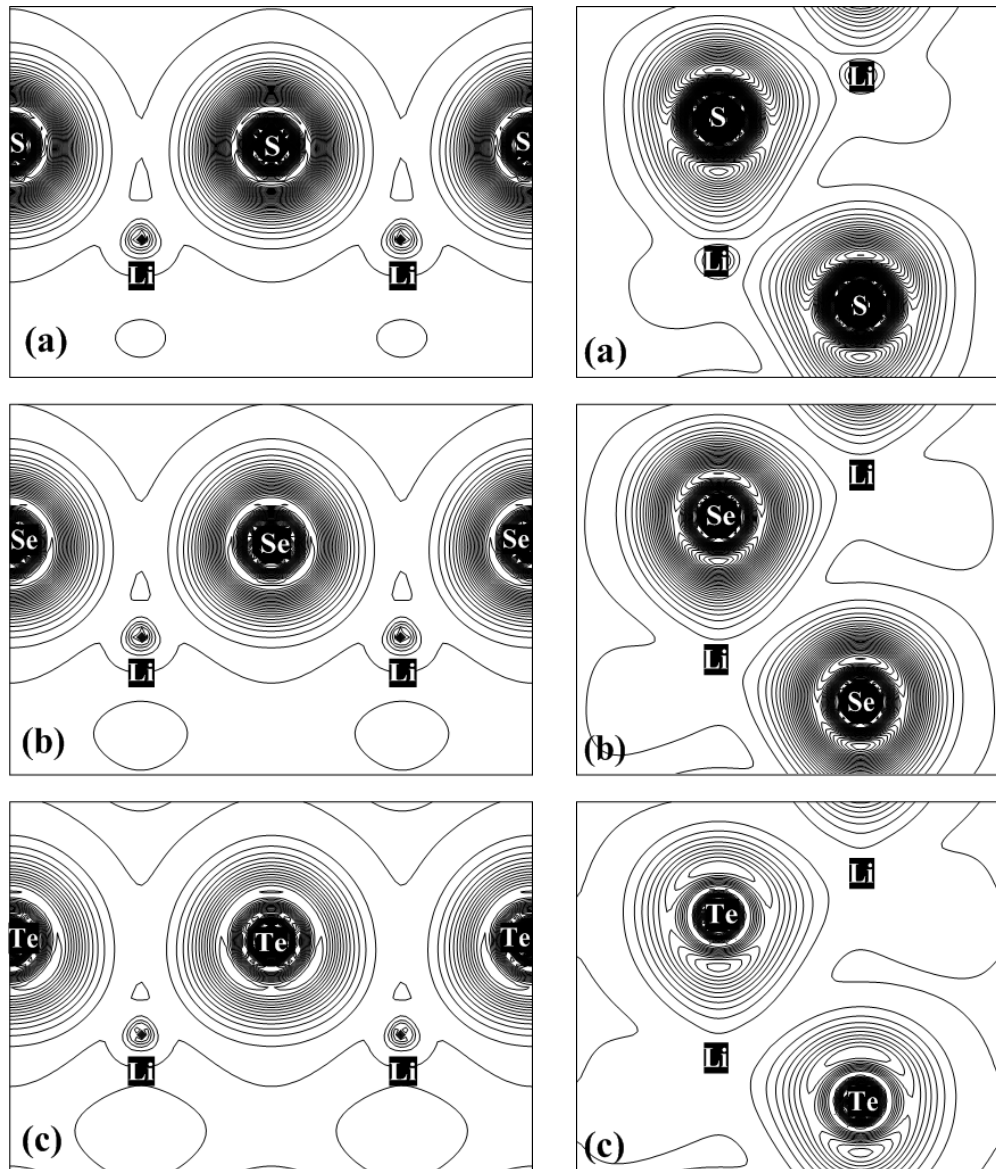


Fig. IV.3.5.1: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de spin ($\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$) en utilisant GGA-PBE dans le plan (110) des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans les deux phases ZB (à gauche) et WZ (à droite).

A partir du calcul spin-polarisé, en utilisant GGA-PBE, de la densité de charge totale des composés LiX (X=, S, Se et Te), telle que présenté dans la figure IV.3.5.2, en profil le long de la direction de la liaison, nous avons remarqué qu'il existe un transfert de charge significative entre le cation Li et l'anion X pour chaque composé. La distribution de la densité de charge n'est pas centrée au milieu de la liaison Li-X, mais elle présente une préférence vers les anions X (S, Se et Te). D'après l'échelle d'électronégativité de Pauling [93], l'électronégativité des atomes Li, S, Se et Te sont, respectivement, 0.98, 2.58, 2.55 et 2.10. Ce qui indique que ce transfert de charge est attribué à la valeur d'électronégativité plus élevée de l'anion X (X=, S, Se et Te) par rapport à celle du cation Li qui est moins électronégatif. Ceci mène à conclure que la liaison dans ces composés possède un caractère ionique.

Nous notons également à partir de la figure IV.3.5.2 pour le composé LiTe dans les deux phases ZB et WZ, la densité de charge totale des spins majoritaires et minoritaires sont approximativement similaires. Ces résultats confirment que le composé LiTe n'est pas demi-métallique dans les deux phases ZB et WZ.

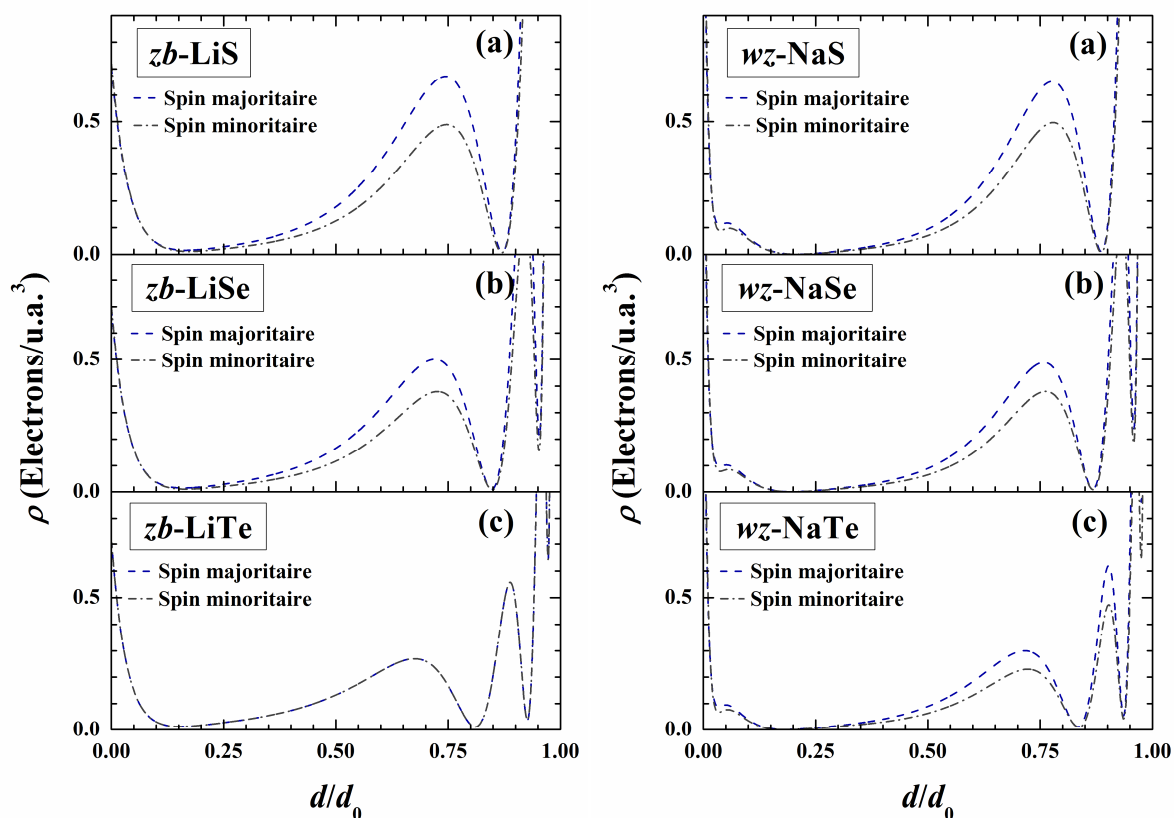


Fig. IV.3.5.2: Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale en utilisant GGA-PBE le long de la direction de liaison des composés (a) LiS, (b) LiSe, (c) LiTe dans les deux phases ZB et WZ.

IV.3.5.2 La densité de charge des composés NaX (X=S, Se, Te)

Pour visualiser l'effet de la polarisation de spin, nous avons calculé la densité de charge magnétique ($\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$) dans le plan (110), qui est définie comme étant la différence entre les deux densités de charge obtenues dans les deux directions des spins majoritaires et minoritaires. Les calculs ont été effectués par l'approximation GGA-PBE et les contours sont représentés pour les trois composés NaS, NaSe, et NaTe dans figure IV.3.5.3.

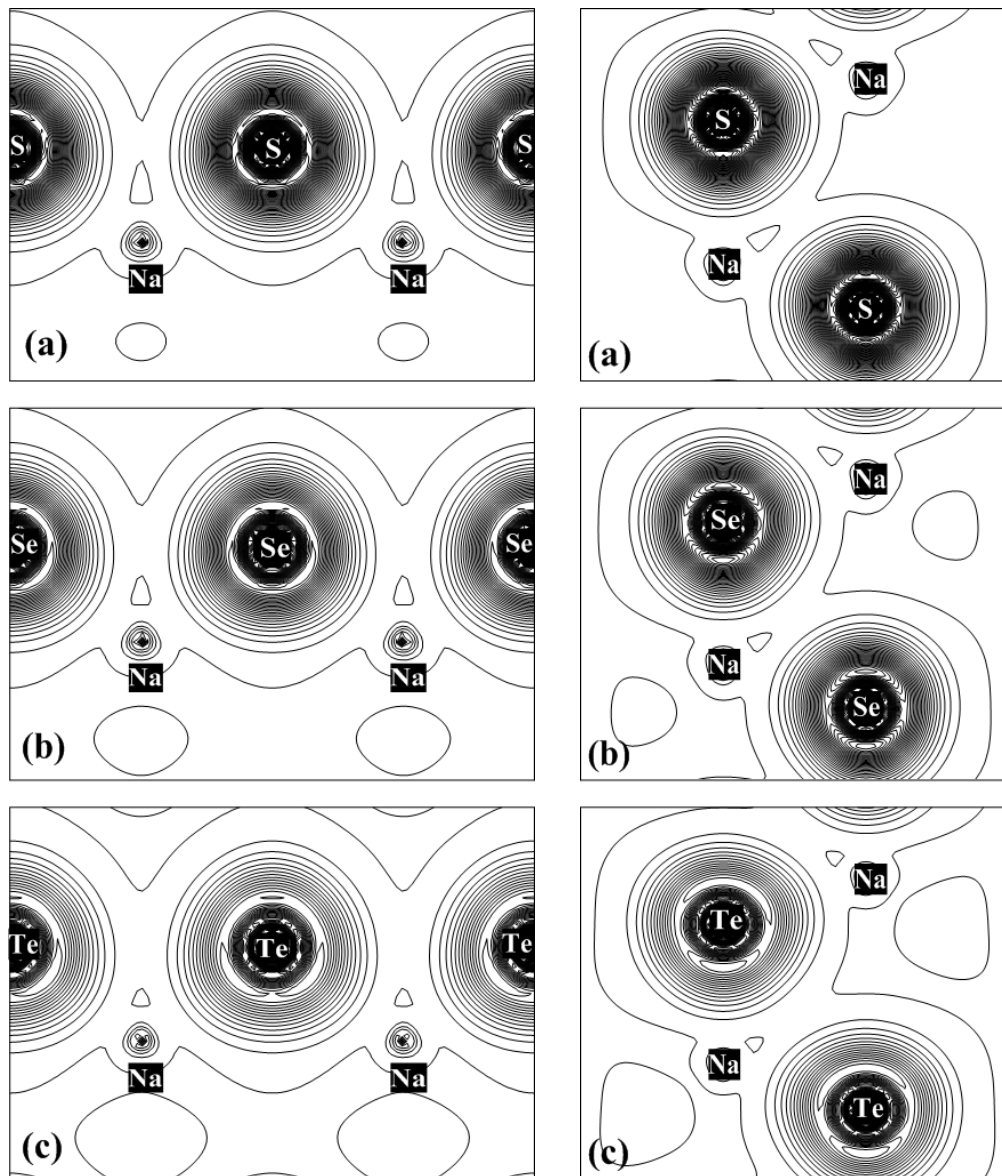


Fig. IV.3.5.3: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de spin ($\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$) en utilisant GGA-PBE dans le plan (110) des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans les deux phases ZB (à gauche) et WZ (à droite).

D'après la figure IV.3.5.3, qu'il n'y a pas de similarité entre les deux densités de charge des spins majoritaires et minoritaires. Ceci implique que la différence $\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$ serait différente de zéro, montrant ainsi une densité de charge magnétique nette. De plus, la distribution des densités de charge magnétique est plus dense autour des anions X (X = S, Se et Te). Ceci interprète le fait que le magnétisme dans les composés NaS, NaSe et NaTe provient principalement des anions S, Se et Te, respectivement.

A partir du calcul spin-polarisé, en utilisant GGA-PBE, de la densité de charge totale des composés NaX (X=, S, Se et Te), telle que présenté dans la figure IV.3.5.4, en profil le long de la direction de la liaison, nous avons remarqué qu'il existe un transfert de charge significative entre le cation Na et l'anion X pour chaque composé. La distribution de la densité de charge n'est pas centrée au milieu de la liaison Na-X, mais elle présente une préférence vers les anions X (S, Se et Te).

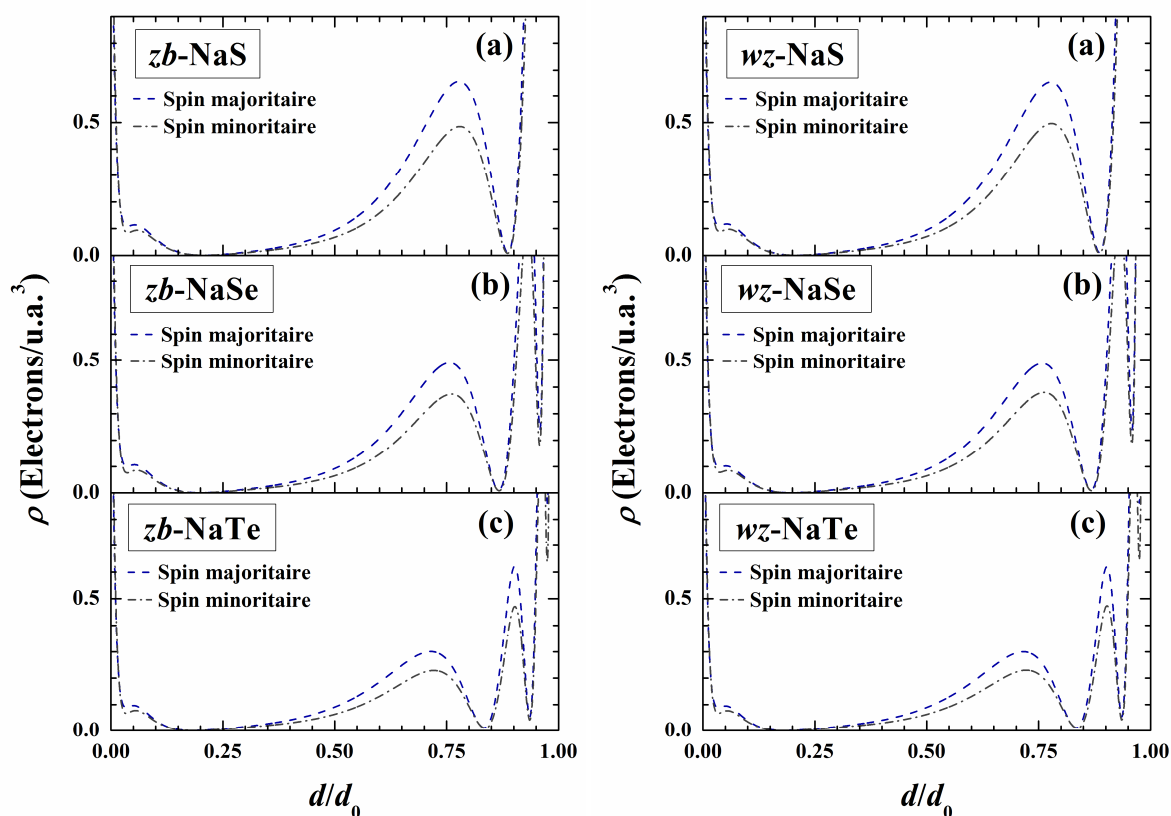


Fig. IV.3.5.4: Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale en utilisant GGA-PBE le long de la direction de liaison des composés (a) NaS, (b) NaSe, (c) NaTe dans les deux phases ZB et WZ.

D'après l'échelle d'électronégativité de Pauling [93], l'électronégativité des atomes Na, S, Se et Te sont, respectivement, 0.93, 2.58, 2.55 et 2.10. Ce qui indique que ce transfert de charge est attribué à la valeur d'électronégativité plus élevée de l'anion X (X=, S, Se et Te) par rapport à celle du cation Na qui est moins électronégatif. Ceci mène à conclure que la liaison dans ces composés possède un caractère ionique.

IV.3.5.3 La densité de charge des composés KX (X=S, Se, Te)

Pour visualiser l'effet de la polarisation de spin, nous avons calculé la densité de charge magnétique ($\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$) dans le plan (110), qui est définie comme étant la différence entre les deux densités de charge obtenues dans les deux directions des spins majoritaires et minoritaires. Les calculs ont été effectués par l'approximation GGA-PBE et les contours sont représentés pour les trois composés KS, KSe, et KTe dans figure IV.3.5.5.

D'après la figure IV.3.5.5, qu'il n'y a pas de similarité entre les deux densités de charge des spins majoritaires et minoritaires. Ceci implique que la différence $\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$ serait différente de zéro, montrant ainsi une densité de charge magnétique nette. De plus, la distribution des densités de charge magnétique est plus dense autour des anions X (X = S, Se et Te). Ceci interprète le fait que le magnétisme dans les composés KS, KSe et KTe provient principalement des anions S, Se et Te, respectivement.

A partir du calcul spin-polarisé, en utilisant GGA-PBE, de la densité de charge totale des composés KX (X=, S, Se et Te), telle que présenté dans la figure IV.3.5.6, en profil le long de la direction de la liaison, nous avons remarqué qu'il existe un transfert de charge significative entre le cation K et l'anion X pour chaque composé. La distribution de la densité de charge n'est pas centrée au milieu de la liaison K-X, mais elle présente une préférence vers les anions X (S, Se et Te). D'après l'échelle d'électronégativité de Pauling [93], l'électronégativité des atomes K, S, Se et Te sont, respectivement, 0.82, 2.58, 2.55 et 2.10. Ce qui indique que ce transfert de charge est attribué à la valeur d'électronégativité plus élevée de l'anion X (X=, S, Se et Te) par rapport à celle du cation K qui est moins électronégatif. Ceci mène à conclure que la liaison dans ces composés possède un caractère ionique.

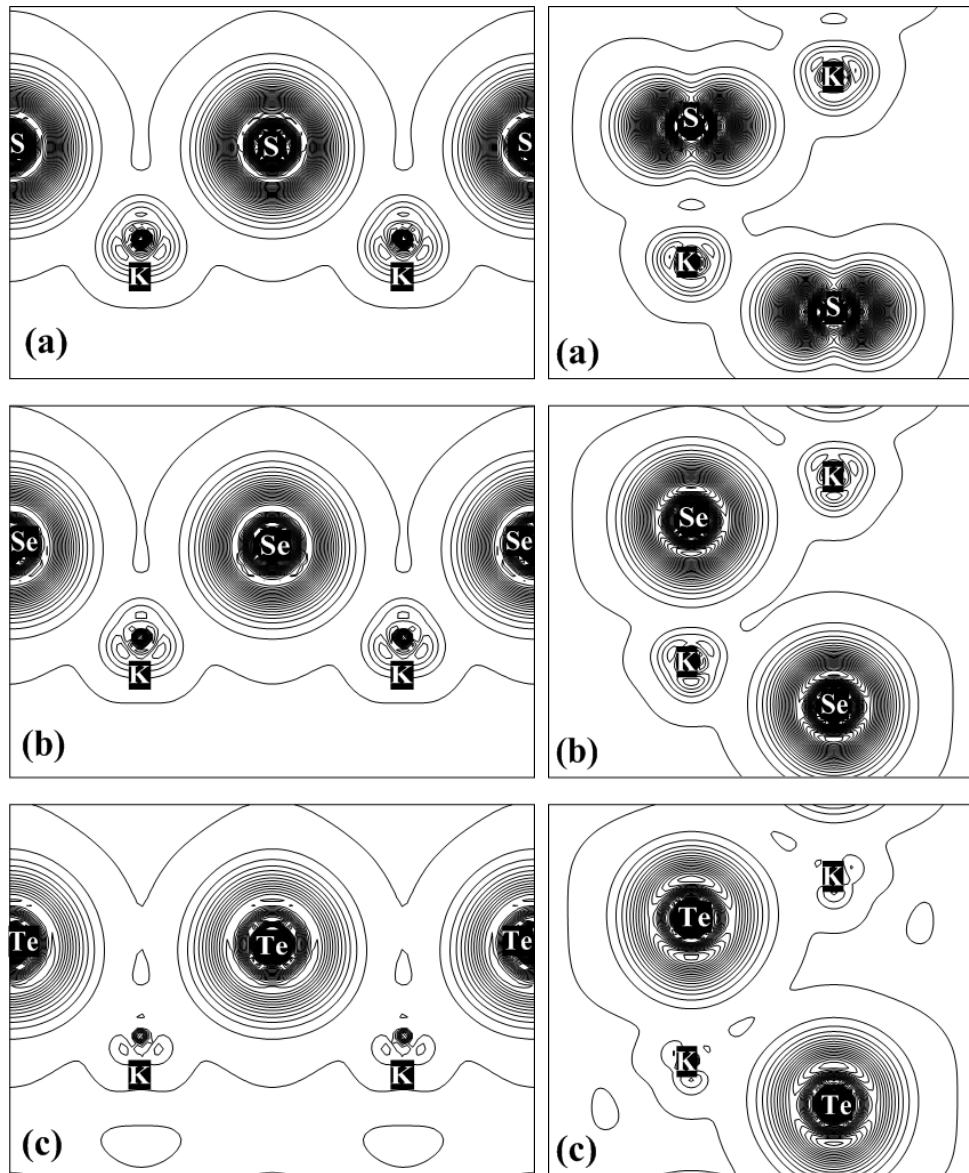


Fig. IV.3.5.5: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de spin ($\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$) en utilisant GGA-PBE dans le plan (110) des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans les deux phases ZB (à gauche) et WZ (à droite).

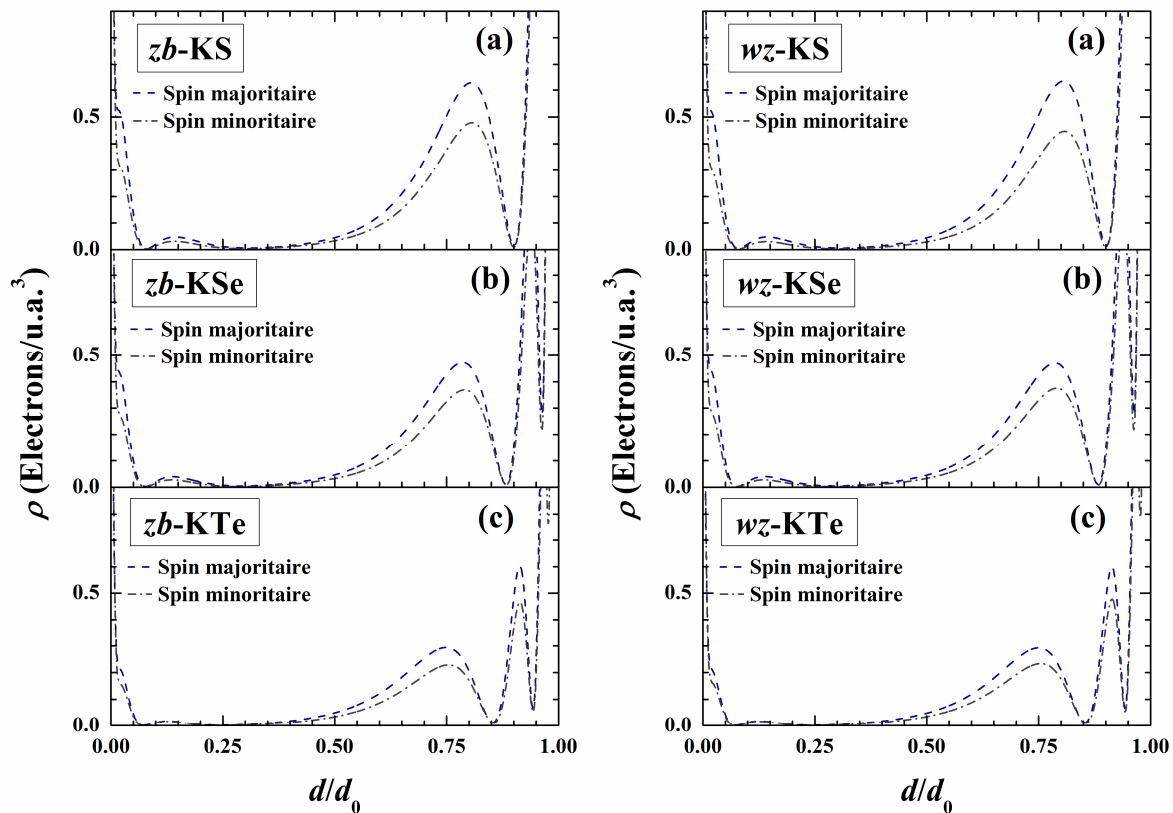


Fig. IV.3.5.6: Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale en utilisant GGA-PBE le long de la direction de liaison des composés (a) KS, (b) KSe, (c) KTe dans les deux phases ZB et WZ.

Conclusion générale

Ce travail de recherche est consacré au problème du magnétisme dans les systèmes qui ne contiennent pas des éléments de métaux de transition ou de terres rares. En fait, le magnétisme basé sur les électrons p a été seulement expérimentalement observés et/ou théoriquement prédit d'exister dans un certain nombre de matériaux.

A cet effet, cette étude est une investigation théorique basée sur des calculs *ab-initio* pour l'exploration de la demi-métallicité dans des matériaux binaires de la famille I^A-VI à base des métaux alcalins (Li, Na et K), dans six différentes phases cristallines, trois phases cubiques, NaCl, CsCl et zinc-blende (ZB), deux phases hexagonales, wurtzite (WZ), et NiAs, et la phase orthorombique *Pnma*. Ce travail se concentre sur les aspects structuraux, électroniques et magnétiques de cette nouvelle classe de matériaux.

Pour nos calculs, nous avons choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant deux types d'approximations, GGA-PBE et mBJ GGA-PBE. On adoptant cette dernière, le premier objectif de ce travail consistait à étudier les paramètres pertinents dans la détermination de la structure électronique de nos composés. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées et à potentiel total (APW+*lo*) pour étudier les propriétés structurales, magnétiques et électroniques d'une série de composés, LiX, NaX et KX (X = S, Se et Te)

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux aspects structuraux où une étude de la stabilité des composés LiX, NaX, et KX (X=S, Se, et Te) dans les différentes phases a été entamée en adoptant les deux configurations de spin, non spin-polarisée (NSP) et spin-polarisée (SP) pour chaque phase. Nous avons déterminé les paramètres de réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée, et le moment magnétique total et par atomes.

Les trois composés LiX (X = S, Se et Te) dans les phases CsCl, NaCl et *Pnma* restent non magnétiques même en tenant compte de la polarisation du spin. Nous avons également constaté que les composés LiS et LiSe sont plus stables énergétiquement dans la phase *Pnma*. Le composé LiTe dans la phase NiAs, contrairement aux autres composés, sa phase non magnétique a été trouvée énergétiquement favorable par rapport à la phase ferromagnétique. Moyennant le calcul de l'énergie totale, nous avons trouvé que la phase ferromagnétique est énergétiquement favorable par rapport à la phase non magnétique pour les deux phases zinc-blende et wurtzite.

Nous avons trouvé que la phase la plus stable pour les composés NaX et KX est la phase non magnétique *Pnma*. A partir du calcul de l'énergie de formation, les autres phases sont aussi thermodynamiquement stables. Pour les deux phases CsCl et NiAs, les composés NaX reste non-

magnétiques même en tenant compte de la polarisation du spin. On a aussi trouvé que la phase ferromagnétique est énergétiquement favorable par rapport à la phase non magnétique pour les trois phases NaCl, zinc-blende, et wurtzite.

Nous avons également calculé les propriétés électroniques des composés considérés dans les deux phases ZB et WZ, pour la raison que ces deux phases sont connues comme des phases importantes du point de vue technologique.

Pour tenir compte des corrections sur les valeurs du moment magnétique, du gap fondamental et du gap demi-métallique, nous avons utilisé dans notre étude l'approximation mBJ GGA-PBE. L'impact de cette approximation sur les structures de bandes et les densités d'états était remarquable.

L'approximation mBJ GGA-PBE a donné une meilleure description des propriétés magnétiques et électroniques, et par conséquent des meilleures valeurs du moment magnétique total et du gap (fondamental et demi-métallique) qui sont compétitifs à d'autres valeurs obtenues par des approximations hybrides ou la méthode GW. L'absence des résultats expérimentaux indique que les nôtres restent prédictifs.

Nous avons trouvé que l'utilisation de cette approximation par rapport à l'approximation GGA-PBE entraîne un changement radical de la structure électronique. En effet, l'approximation a changé le caractère électronique du ferromagnétique métallique en ferromagnétique demi-métallique dans les phases CsCl et NiAs pour le composé NaS, dans la phase NiAs pour le composé NaSe et dans la phase NaCl pour le composé NaTe.

En utilisant GGA-PBE, nous avons montré que KS, KSe et KTe sont des ferromagnétiques demi-métalliques dans les phases NaCl, ZB et WZ. L'utilisation de l'approximation mBJ-GGA-PBE conduit à un changement radical de la structure électronique pour les composés KSe (dans les phases CsCl et NiAs) et KTe (dans la phase CsCl). Cette approximation a changé le caractère d'un ferromagnétique métallique à un ferromagnétique demi-métallique.

Les résultats des moments magnétiques, nous ont permis de rendre compte que la partie majeure de ces moments magnétiques est principalement localisée dans les sites des anions (S, Se, et Te) qui sont la source principale de la magnétisation dans ces matériaux avec de faibles contributions des sites cationiques (Li, Na, et K). La densité d'états projetée et la courbe de densité de charge pour les composés LiX, NaX et KX (X=S, Se, Te) montrent que la contribution principale au niveau de Fermi correspond aux états $3p$, $4p$ et $5p$ des atomes S, Se et Te, respectivement.

L'approche mBJ-GGA-PBE génère un moment magnétique total entier pour les composés considérés dans les deux phases ZB et WZ, ce qui n'est pas le cas pour l'approximation GGA-PBE.

D'après les résultats des structures de bandes et des densités d'états, il est clair que les composés, présentent un caractère demi-métallique dans les deux phases ZB et WZ, où ils sont des semi-conducteurs pour les spins majoritaires, et métalliques pour les spins minoritaires.

Notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement. Une perspective intéressante sera d'aborder l'étude des propriétés optiques de ces composés dans les deux phases ZB et WZ.

Les références bibliographiques

- [1] C.-W. Zhang, "Half-metallic ferromagnetism in the zinc-blende MC ($M = \text{Li, Na and K}$)," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, p. 085006, 2008.
- [2] G. Y. Gao and K.-L. Yao, "Surface sp half-metallicity of zinc-blende calcium monocarbide," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 053703, 2009.
- [3] G. Y. Gao, K. L. Yao, M. H. Song, and Z. L. Liu, "Half-metallic ferromagnetism in rocksalt and zinc-blende MS ($M=\text{Li, Na and K}$): A first-principles study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 2652-2657, 2011.
- [4] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskiy, and P. Mohn, "Ferromagnetism in tetrahedrally coordinated compounds of I/II-V elements: Ab initio calculations," *Physical Review B*, vol. 73, p. 024404, 2006.
- [5] G. Y. Gao and K. L. Yao, "Half-metallic sp-electron ferromagnets in rocksalt structure: The case of SrC and BaC ," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 082512, 2007.
- [6] O. Volnianska, P. Jakubas, and P. Bogusławski, "Magnetism of CaAs , CaP , and CaN half-metals," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 423, pp. 191-193, 2006.
- [7] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 50, p. 2024, 1983.
- [8] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, "Half-metallic ferromagnets and their magneto-optical properties (invited)," *Journal of Applied Physics*, vol. 55, pp. 2151-2154, 1984.
- [9] J. Dong, L. Chen, C. Palmstrom, R. James, and S. McKernan, "Molecular beam epitaxy growth of ferromagnetic single crystal (001) Ni_2MnGa on (001) GaAs ," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 1443-1445, 1999.
- [10] S. M. Watts, S. Wirth, S. Von Molnar, A. Barry, and J. Coey, "Evidence for two-band magnetotransport in half-metallic chromium dioxide," *Physical Review B*, vol. 61, p. 9621, 2000.
- [11] I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, "Spintronics: Fundamentals and applications," *Reviews of Modern Physics*, vol. 76, p. 323, 2004.
- [12] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, and V. Dinh, "First-principles theory of dilute magnetic semiconductors," *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, p. 1633, 2010.
- [13] M. Katsnelson, V. Y. Irkhin, L. Chioncel, A. Lichtenstein, and R. De Groot, "Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects," *Reviews of Modern Physics*, vol. 80, p. 315, 2008.

- [14] K. Mizushima, T. Kinno, T. Yamauchi, and K. Tanaka, "Energy-dependent hot electron transport across a spin-valve," *IEEE transactions on magnetics*, vol. 33, pp. 3500-3504, 1997.
- [15] D. Monsma, J. Lodder, T. J. Popma, and B. Dieny, "Perpendicular hot electron spin-valve effect in a new magnetic field sensor: The spin-valve transistor," *Physical Review Letters*, vol. 74, p. 5260, 1995.
- [16] K. Russell, I. Appelbaum, W. Yi, D. Monsma, F. Capasso, C. Marcus, V. Narayanamurti, M. Hanson, and A. Gossard, "Avalanche spin-valve transistor," *Applied physics letters*, vol. 85, pp. 4502-4504, 2004.
- [17] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 66, p. 134428, 2002.
- [18] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 28, p. 1745, 1983.
- [19] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, "Co₂MnX (X= Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure," *Physical Review B*, vol. 66, p. 094421, 2002.
- [20] K. Buschow and P. Van Engen, "Magnetic and magneto-optical properties of Heusler alloys based on aluminium and gallium," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 25, pp. 90-96, 1981.
- [21] K. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, and B. Aktaş, "Search for half-metallic ferrimagnetism in V-based Heusler alloys Mn₂VZ (Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn)," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, p. 2905, 2006.
- [22] R. Mebsout, S. Amari, S. Méçabih, B. Abbar, and B. Bouhafs, "Spin-Polarized Calculations of Magnetic and Thermodynamic Properties of the Full-Heusler Co₂MnZ (Z = Al, Ga)," *International Journal of Thermophysics*, vol. 34, pp. 507-520, 2013/03/01 2013.
- [23] J. Coey, "d₀ ferromagnetism," *Solid State Sciences*, vol. 7, pp. 660-667, 2005.
- [24] J. Attema, G. De Wijs, and R. De Groot, "Spintronic materials based on main-group elements," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 165203, 2007.
- [25] O. Volnianska and P. Boguslawski, "Magnetism of solids resulting from spin polarization of p orbitals," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, p. 073202, 2010.
- [26] A. L. Ivanovskii, "Magnetic effects induced by sp impurities and defects in nonmagnetic sp materials," *Physics-Uspekhi*, vol. 50, p. 1031, 2007.

- [27] C. J. Pickard and R. Needs, "Predicted pressure-induced s-band ferromagnetism in alkali metals," *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 087201, 2011.
- [28] S. Dong and H. Zhao, "Pressure-induced ferromagnetism in open structure alkali metals from first principles," *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 142404, 2012.
- [29] G. Fischer, N. Sanchez, W. Adeagbo, M. Lüders, Z. Szotek, W. M. Temmerman, A. Ernst, W. Hergert, and M. C. Muñoz, "Room-temperature p-induced surface ferromagnetism: First-principles study," *Physical Review B*, vol. 84, p. 205306, 2011.
- [30] Y. Gohda and S. Tsuneyuki, "Two-dimensional intrinsic ferromagnetism at nitride-boride interfaces," *Physical Review Letters*, vol. 106, p. 047201, 2011.
- [31] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, "New half-metallic materials with an alkaline earth element," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, p. S5639, 2004.
- [32] G. Gao, K. Yao, M. Song, and Z. Liu, "Half-metallic ferromagnetism in rocksalt and zinc-blende MS (M= Li, Na and K): A first-principles study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 2652-2657, 2011.
- [33] M. Moradi, M. Rostami, and M. Afshari, "Half-metallic ferromagnetism in Wurtzite MS (M= Li, Na, and K)," *Canadian Journal of Physics*, vol. 90, pp. 531-536, 2012.
- [34] H. Wu, A. Stroppa, S. Sakong, S. Picozzi, M. Scheffler, and P. Kratzer, "Magnetism in C- or N-doped MgO and ZnO: A Density-Functional Study of Impurity Pairs," *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 267203, 2010.
- [35] K. Yang, R. Wu, L. Shen, Y. P. Feng, Y. Dai, and B. Huang, "Origin of d^0 magnetism in II-VI and III-V semiconductors by substitutional doping at anion site," *Physical Review B*, vol. 81, p. 125211, 2010.
- [36] W. Adli and M. Ferhat, " d^0 Ferromagnetism in oxygen-doped CuCl: First principles study," *Solid State Communications*, vol. 189, pp. 68-71, 2014.
- [37] M. Torricchi, M. Ferhat, and B. Bouhafs, "Ferromagnetism in 4H-GaN polytype doped by non-magnetic light elements Li, Be, B, C, O, F, Ne, Na, and Mg: Ab-initio study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 414, pp. 153-157, 2016.
- [38] S. Benatmane, H. Bendaoud, L. Beldi, B. Bouhafs, S. Mécabih, and B. Abbar, "Prediction of Half-Metallic Properties in Non-transition Metal-based Binary Compounds X Bi (X = Ba, Sr and Ca) with Zinc-Blende and Wurtzite Structures," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2017/12/30 2017.

- [39] G. Y. Gao, K. L. Yao, E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu, and J. L. Jiang, "Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles," *Physical Review B*, vol. 75, p. 174442, 2007.
- [40] C.-w. Zhang and S.-s. Yan, "Half-metallic ferromagnetism in wurtzite MC (, Sr, Ba and Mg)," *Solid State Communications*, vol. 149, pp. 387-392, 2009.
- [41] G. Gao, K. Yao, Z. Liu, J. Zhang, Y. Min, and S. Fan, "A first-principles study of half-metallic ferromagnetism in binary alkaline-earth nitrides with rock-salt structure," *Physics Letters A*, vol. 372, pp. 1512-1515, 2008.
- [42] R. Han, W. Yuan, H. Yang, X. Du, Y. Yan, and H. Jin, "Possible ferromagnetism in Li, Na and K-doped AlN: A first-principle study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 326, pp. 45-49, 2013.
- [43] F. Ahmadian, "Half-metallic Ferromagnetism in the Rocksalt and Zincblende NaX (X=O, S, Se, Te, and Po)," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 25, pp. 1589-1596, 2012/07/01 2012.
- [44] M. Rostami and M. Moradi, "Electronic and Magnetic Properties of the Bulk and Surfaces of Rock salt KM (M= Se and Te): A Density Functional Theory Study," *Journal of superconductivity and novel magnetism*, vol. 29, pp. 215-226, 2016.
- [45] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [46] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [47] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [48] V. Fock, "Self consistent field (mit Austausch für Natrium)," *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, pp. 795-805, 1930.
- [49] J. C. Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method," *Physical Review*, vol. 81, pp. 385-390, 1951.
- [50] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, pp. 542-548, 1927.
- [51] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, pp. 73-79, 1928.

- [52] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [53] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [54] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 1002-1011, 1934.
- [55] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566-569, 1980.
- [56] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048-5079, 1981.
- [57] L. Hedin and B. I. Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [58] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [59] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [60] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 16533-16539, 1996.
- [61] G. Lucas, "Etude théorique à l'échelle nanométrique du carbure de silicium sous irradiation: modélisation classique et ab initio," Université de Poitiers, 2006.
- [62] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson, "Ground-state properties of third-row elements with nonlocal density functionals," *Physical Review B*, vol. 40, pp. 1997-2000, 1989.
- [63] V. Vanhoof, "Density functional theory studies for transition metals: small (Fe, Co)-clusters in fcc Ag, and the spin density wave in bcc Chromium," *status: published*, 2006.
- [64] M. Ferhat, A. Zaoui, and R. Ahuja, "Magnetism and band gap narrowing in Cu-doped ZnO," *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 142502, 2009.
- [65] J. C. Phillips, "Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential," *Physical Review*, vol. 112, p. 685, 1958.
- [66] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 6388-6392, 1991.
- [67] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 7451-7454, 1991.

- [68] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [69] D. Koelling, "Linearized form of the APW method," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 33, pp. 1335-1338, 1972.
- [70] D. Koelling and G. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, p. 2041, 1975.
- [71] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, p. 661, 1979.
- [72] D. Singh and H. Krakauer, "*H*-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 1441-1445, 1991.
- [73] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
- [74] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 5849-5852, 1992.
- [75] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*: Springer, 2005.
- [76] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [77] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Physical Review B*, vol. 64, p. 195134, 2001.
- [78] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 662-665, 1979.
- [79] K. Schwarz and P. Blaha, "Description of an LAPW DF program (WIEN95)," in *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, ed: Springer, 1996, pp. 139-153.
- [80] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. 28, pp. 259-273, 2003.
- [81] B. Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite," *American Mineralogist*, vol. 81, pp. 545-549, 1996.
- [82] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, "Frustrated H-Induced Instability of Mo(110)," *Physical Review Letters*, vol. 74, pp. 1387-1390, 1995.

- [83] X. G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, and M. Scheffler, "The Hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry," *Physical Review Letters*, vol. 81, pp. 1038-1041, 1998.
- [84] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of ${}^{57}\text{Fe}$," *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 3545-3548, 1995.
- [85] 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.
- [86] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [87] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 221101, 2006.
- [88] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. 83, p. 195134, 2011.
- [89] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Improving the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. 85, p. 155109, 2012.
- [90] S. Chen, X. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, "Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X= S and Se) photovoltaic absorbers: first-principles insights," *Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 041903-041903-3, 2009.
- [91] D. J. Singh, "Structure and optical properties of high light output halide scintillators," *Physical Review B*, vol. 82, p. 155145, 2010.
- [92] D. J. Singh, S. S. A. Seo, and H. N. Lee, "Optical properties of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$," *Physical Review B*, vol. 82, p. 180103, 2010.
- [93] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry* vol. 18: Cornell University Press, 1960.
- [94] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics*, vol. 108, pp. 3147-3166, 2010.
- [95] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [96] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, September 15, 1944 1944.

- [97] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [98] J. Tersoff, "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems," *Physical Review B*, vol. 37, p. 6991, 1988.
- [99] M. Respaud and J. Carrey, "Cours de Nanomagnétisme et Spintronique," ed: Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2009.
- [100] X. Wang, "Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 156404, 2008.