

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE 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 MOULKHALOUA Hind

Spécialité: Sciences Physiques

Option: Sciences des Matériaux

Intitulé

**Étude *ab-initio* du ferromagnétisme dans les
chalcogénures de métaux de transition demi-
métalliques de type CrX (X = S, Se, Te)**

Soutenu le 12/02/2019

Devant le jury composé de :

Président :	<i>AMERI Mohammed</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
Examineurs:	<i>AMARI Sihem</i>	<i>MCA, U. Chlef</i>
	<i>BOUADJEMI Bouabdellah</i>	<i>MCA, U. Mostaganem</i>
	<i>BENSTALI Wissam</i>	<i>MCA, U. Mostaganem</i>
	<i>ABBAR Boucif</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>
Encadreur :	<i>BOUHAFS Bachir</i>	<i>Professeur, U. SBA</i>

Année universitaire 2018-2019

Dédicaces

Afin d'être reconnaissante envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail de recherche, je dédie cette thèse :

À mes très chers parents qui n'ont cessé de me combler par leur amour et leur tendresse.

À mon mari, qui, pour mon plus grand bonheur partage ma vie et mes expériences professionnelles depuis leurs origines. Il est simplement le pilier de toutes mes constructions et la base de tous mes projets.

A mes enfants, que je ne saurait exprimer mon grand amour pour eux.

Et à tous ceux que ma réussite leur tient à cœur.

Remerciements

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

Je suis très honoré à remercier de la présence à mon jury de thèse et je tiens à remercier:

Monsieur Mohammed AMERI, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de président du jury. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Monsieur Bouabdellah BOUADJEMI, Maîtres de Conférences à l'Université de Mostaganem, pour sa participation à mon jury de thèse. Je vous prie de bien vouloir accepter ma respectueuse considération.

Monsieur Wissam BENSTAALI, Maîtres de Conférences à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de faire parti du jury de cette thèse, et qui me fait le grand honneur de juger ce travail.

Monsieur Boucif ABBAR, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être membre de mon jury de thèse. Je le remercie pour le temps consacré à la lecture de ce travail ainsi que pour les commentaires m'ayant permis de l'améliorer.

Madame Sihem AMARI, Maître de Conférences à l'Université de Chlef, pour l'honneur qu'elle m'a fait pour sa participation à mon jury de thèse, pour le temps consacré à la lecture de cette thèse, et pour les suggestions et les remarques judicieuses qu'elle m'a indiquées.

Je tiens à remercier vivement *Monsieur Bachir BOUHAFS*, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès, pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction scientifique de ma thèse de doctorat. Je lui suis reconnaissante de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. Soyez assuré de mon attachement et de ma profonde gratitude.

Je tiens à saluer ici les membres du laboratoire de Modélisation et Simulation en Sciences des Matériaux (LMSSM) de l'université de Sidi Bel Abbés, qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail de thèse de doctorat.

المخلص (بالعربية) :

باستخدام الموجات المستوية الخطية ذات الإمكانيات الكاملة بالإضافة إلى المدارات المحلية (FP-LAPW) ، ضمن تقريب التدرج المعمم (GGA) و GGA + U (تصحيح Hubbard Coulomb في الموقع) بالإضافة إلى نهج Becke-Johnson المعدل (mBJ-GGA) و (GGA + U) ، قمنا بإجراء تحقيق منهجي للخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية للمركبات CrS و CrSe و CrTe في الهياكل البلورية المختلفة: CsCl و NaCl و NiAs و ZB و WZ. حصلنا على فجوات نصف معدنية (1.35) (2.32) و 1.65 (2.49) و 1.52 (1.80) للمركبات CrS و CrSe و CrTe ، على التوالي ، في طور ZB ضمن GGA + U ، (mBJ-GGA) + U. وفجوات طاقة HM هي 1.78 و 2.11 و 1.53 لمركبات CrS و CrSe و CrTe ، على التوالي ، في طور WZ باستخدام GGA + U. والجدير بالذكر أن CrSe و CrTe باستخدام منهج mBJ-GGA + U هما نصف أشباه موصلات (HSC) في مرحلة WZ. وقد حصلنا على فجوات طاقة كالتالي HSC هي 0.94 و 0.25 eV للمركبين CrSe و CrTe ، على التوالي ، في حين أن CrS لديه فجوة طاقة HM تبلغ 2.30 eV. لاحظنا انتقال HSC إلى HM للهياكل الكريستالية CrSe و CrTe على تطبيق الإجهاد. للمركبات CrS و CrSe و CrTe لحظة مغناطيسية إجمالية قدرها $4.0 \mu_B$ لكل وحدة صيغة مع المغنطة في الغالب من أيون (Cr). هذه النتائج الملاحظة من كثافة الحالات وتطور الضغوط المحصل عليها تحفز مزيداً من الاستكشاف التجريبي للمركبات CrS و CrSe و CrTe على التطبيقات سبينترونيك.

الكلمات الرئيسية: نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (Density Functional Theory ,DFT) • المغناطيسية الحديدية • نصف المعادن • نصف أشباه الموصلات • المعادن الانتقالية.

Résumé (en Français) :

En utilisant la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total plus des orbitales locales (FP-LAPW), dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) et GGA + U (correction Hubbard) ainsi que l'approche de Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA et mBJ-GGA + U), nous avons mené une étude systématique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés CrS, CrSe et CrTe dans différentes phases concurrentes: CsCl, NaCl, NiAs, zinc-blende (ZB), et wurtzite (WZ).

Nous avons obtenu des gaps demi-métalliques (HM) de 1.35 (2.32), 1.65 (2.49) et 1.52 (1.80) pour les composés CrS, CrSe et CrTe, respectivement, dans la phase ZB avec l'approche GGA + U (mBJ-GGA + U). Les gaps HM sont de 1.78, 2.11 et 1.53 pour les composés CrS, CrSe et CrTe, respectivement, dans la phase WZ en utilisant GGA + U. Notamment, CrSe et CrTe en utilisant l'approche mBJ-GGA + U sont des demi-semiconducteurs (HSC) dans la phase WZ. Les gaps HSC sont respectivement de 0,94 et 0,25 eV pour les composés CrSe et CrTe, tandis que CrS a un gap HM de 2.30 eV. Nous avons observé une transition HSC-HM pour les structures cristallines CrSe et CrTe lors de l'application d'une contrainte. Les composés CrS, CrSe et CrTe ont un moment magnétique total de $4.0 \mu_B$ par unité de formule, le magnétisme provenant principalement de l'ion Cr. Les principales caractéristiques observées à partir de la densité d'états et de l'évolution des contraintes devraient motiver davantage l'exploration expérimentale sur l'application possible des composés CrS, CrSe et CrTe pour des applications spintroniques.

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

Abstract (en Anglais) :

Using full-potential linear-augmented plane waves plus local orbitals (FP-LAPW) method, within the generalized gradient approximation (GGA) and GGA + U (Hubbard Coulomb onsite correction) as well as the modified Becke-Johnson approach (mBJ-GGA and mBJ-GGA + U), we have carried out a systematic investigation of the structural, electronic, and magnetic properties of CrS, CrSe, and CrTe compounds in different competing phases: the CsCl, NiAs NaCl, zinc-blende (ZB) and wurtzite (WZ) structures.

We obtained half-metallic (HM) gaps of 1.35 (2.32), 1.65 (2.49), and 1.52 (1.80) for the CrS, CrSe, and CrTe compounds, respectively, in the ZB phase within the GGA + U (mBJ-GGA + U) approach. The HM gaps are 1.78, 2.11, and 1.53 for CrS, CrSe, and CrTe compounds, respectively, in the WZ phase using the GGA + U . Notably, the CrSe and CrTe using the mBJ-GGA + U approach are a half-semiconductor (HSC) in the WZ phase. The HSC gaps are 0.94 and 0.25 eV for CrSe and CrTe compounds, respectively, while CrS has a HM gap of 2.30 eV. We observed a HSC-to-HM transition for the CrSe and CrTe crystal structures on application of strain. The CrS, CrSe, and CrTe compounds have a total magnetic moment of $4.0 \mu_B$ per formula unit with the magnetization predominantly from the Cr ion. The main features observed from the density of states and strain evolution should motivate further experimental exploration on the possible application of the CrS, CrSe, and CrTe compounds for spintronic applications.

Keywords : Density functional theory; Ferromagnetism; Half-metals; Half-semiconductors; Transition metals.

Sommaire

Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xi
Chapitre I : Introduction générale	1
Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs	5
I. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	6
I.1. L'équation de Schrödinger à un électron – l'Hamiltonien exact du cristal	6
I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	6
II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	7
II.1. Les équations de Kohn et Sham	8
II.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	9
II.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	10
II.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	10
II.4. L'approximation DFT+U	11
II.3. La résolution des équations de Kohn et Sham	15
Chapitre III : La méthode FP-LAPW	17
I. Introduction	18
II. Les types de base des méthodes de premier-principes	20
II.1. La base localisée autour d'un site atomique	20
II.2. La base délocalisée	20
II.3. La base mixte	21
III. Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW	21
III.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	22
III.2. Le principe de la méthode LAPW	24
III.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	26

III.4. Le développement en orbitales locales	26
IV. La méthode LAPW+LO	27
V. La méthode APW+lo	27
V.1. Le concept de la méthode FP-LAPW	28
V.2. Le code WIEN2K	29
V.2.1. L'initialisation	29
V.2.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	30
V.2.3. La détermination des propriétés	30
Chapitre IV : Résultats et Interprétations	32
I. Introduction	33
II. Détails de calcul	36
III. Les propriétés structurales des composés CrX (X= S, Se et Te)	40
IV. Les propriétés magnétiques des composés CrX (X= S, Se et Te)	47
V. La structure de bande électronique des composés CrX (X= S, Se et Te)	52
V.1. La structure de bande des composés CrX (X= S, Se et Te) dans la phase NaCl	55
V.2. La structure de bande des composés CrX (X= S, Se et Te) dans les phases ZB et WZ	61
VI. La densité d'états électronique des composés CrX (X= S, Se et Te)	69
VI.1. La densité d'états électronique des composés CrX (X= S, Se et Te) dans la phase NaCl	69
VI.2. La densité d'états électronique des composés CrX (X= S, Se et Te) dans les phases ZB et WZ	71
VII. La densité de charge électronique des composés CrX (X= S, Se et Te)	77
Conclusion générale	83
Références	86

Liste des figures

Fig. II.1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham.	16
Fig. III.1 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.....	19
Fig. III.2 : (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.	22
Fig. III.3 : Le potentiel «Muffin-Tin».....	22
Fig. III.4 : (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.	29
Fig. III.5 : L'organigramme du code Wien2k.	31
Fig. IV.1 : Les différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, zincblende (ZB), NiAs, et wurtzite (WZ).	39
Fig. IV.2 : Calcul spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du composé CrS en utilisant (a) GGA et (b) GGA + U dans les différentes phases : NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8 ₁).	40
Fig. IV.3 : Calcul spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du composé CrSe en utilisant (a) GGA et (b) GGA + U dans les différentes phases : NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8 ₁).	41
Fig. IV.4 : Calcul spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du composé CrTe en utilisant (a) GGA et (b) GGA + U dans les différentes phases : NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8 ₁).	42
Fig. IV.5 : La variation du moment magnétique total μ_{tot} et par atome μ_{Cr} de l'atome Cr en fonction de la longueur de la liaison des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase ZB en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U ($U = 4$ eV) (panneau de droite). La ligne verticale (trait tiré) indique la longueur de liaison à l'équilibre.....	51
Fig. IV.6 : 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. [12]).	52
Fig. IV.7 : Les zones de Brillouin (BZ) utilisées dans notre calcul de structures de bandes pour les phases NaCl, ZB (ci-dessus) et WZ (ci-dessous).	54
Fig. IV.8 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant GGA-PBE pour les deux directions de spins majoritaires (côté gauche) et minoritaire (côté droit). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	55

Fig. IV.9 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant mBJ-GGA-PBE pour les deux directions de spins majoritaires (côté gauche) et minoritaire (côté droit). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	56
Fig. IV.10 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant GGA-PBE + U pour les deux directions de spins majoritaires (côté gauche) et minoritaire (côté droit). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	57
Fig. IV.11 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant mBJ-GGA-PBE + U pour les deux directions de spins majoritaires (côté gauche) et minoritaire (côté droit). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	58
Fig. IV.12 : Variation du gap demi-métallique (DM) en fonction du rapport des volumes V/V_0 (V_0 : Volume d'équilibre) des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant GGA + U ($U = 4$ eV) et mBJ-GGA + U ($U = 4$ eV). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	60
Fig. IV.13 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase ZB calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et l'approximation GGA + U ($U = 4$ eV) pour les deux directions de spins majoritaires (panneau de gauche) et minoritaires (panneau de droite). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	61
Fig. IV.14 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase WZ calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et l'approximation GGA + U ($U = 4$ eV) pour les deux directions de spins majoritaires (panneau de gauche) et minoritaires (panneau de droite). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	62
Fig. IV.15 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase ZB calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et l'approximation mBJ-GGA + U ($U = 4$ eV) pour les deux directions de spins majoritaires (panneau de gauche) et minoritaires (panneau de droite). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	63
Fig. IV.16 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase WZ calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et l'approximation mBJ-GGA + U ($U = 4$ eV) pour les deux directions de spins majoritaires	

(panneau de gauche) et minoritaires (panneau de droite). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. 64

Fig. IV.17 : Variation du gap demi-métallique (DM) en fonction du rapport des volumes V/V_0 (V_0 : Volume d'équilibre) des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase ZB en utilisant GGA + U ($U = 4$ eV) et mBJ-GGA + U ($U = 4$ eV). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. 67

Fig. IV.18 : Variation du gap demi-métallique (DM) en fonction du rapport des volumes V/V_0 (V_0 : Volume d'équilibre) des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase WZ en utilisant GGA + U ($U = 4$ eV) et mBJ-GGA + U ($U = 4$ eV). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi. 68

Fig. IV.19 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant GGA et GGA+U. 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.20 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant mBJ-GGA et mBJ-GGA+U. 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.21 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans les phases ZB (panneau de gauche) et WZ (panneau de droite) en utilisant l'approche GGA + U ($U = 2$ et 4 eV). 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.22 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase ZB en utilisant l'approche GGA (panneau de gauche) et mBJ-GGA (panneau de droite). 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.23 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase WZ en utilisant l'approche GGA (panneau de gauche) et mBJ-GGA (panneau de droite). 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. 74

Fig. IV.24 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase ZB en utilisant l'approche GGA + U (U = 4 eV) (panneau de gauche) et mBJ-GGA + U (U = 4 eV) (panneau de droite). 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..... 75

Fig. IV.25 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase WZ en utilisant l'approche GGA + U (U = 4 eV) (panneau de gauche) et mBJ-GGA + U (U = 4 eV) (panneau de droite). 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..... 76

Fig. IV.26: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de spin ($\rho_{\uparrow}-\rho_{\downarrow}$) des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase NaCl, en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U (panneau de droite), dans le plan (100). 77

Fig. IV.27: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de spin ($\rho_{\uparrow}-\rho_{\downarrow}$) des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase ZB, en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U (panneau de droite), dans le plan (110). 78

Fig. IV.28: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de spin ($\rho_{\uparrow}-\rho_{\downarrow}$) des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase WZ, en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U (panneau de droite), dans le plan (110). 79

Fig. IV.29: Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase NaCl, en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U (panneau de droite), le long de la direction de la liaison [100]. 80

Fig. IV.30: Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase ZB, en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U (panneau de droite), le long de la direction de la liaison [111]. 81

Fig. IV.31: Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase WZ, en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U (panneau de droite), le long de la direction de la liaison [0001]. 82

Liste des tableaux

Tableau IV.1 : Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments.....	35
Tableau IV.2 : Le groupe spatial et les coordonnées Wyckoff des différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), NiAs, et Wurtzite (WZ).....	37
Tableau IV.3: Les valeurs des calculs spin-polarisés en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE + U des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), c/a , et u), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée (B'), des énergies de cohésion E_c (en eV/atome) et de formation ΔH (en eV/atome) du composé CrS dans les différentes phases: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8 ₁), et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.	43
Tableau IV.4: Les valeurs des calculs spin-polarisés en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE + U des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), c/a , et u), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée (B'), des énergies de cohésion E_c (en eV/atome) et de formation ΔH (en eV/atome) du composé CrSe dans les différentes phases: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8 ₁), et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.....	44
Tableau IV.5: Les valeurs des calculs spin-polarisés en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE + U des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), c/a , et u), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée (B'), des énergies de cohésion E_c (en eV/atome) et de formation ΔH (en eV/atome) du composé CrTe dans les différentes phases: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8 ₁), et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.....	45
Tableau IV.6: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_{Cr} (en μ_B /atome) pour le composé CrS dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8 ₁), et WZ (B4) en utilisant GGA-PBE, GGA-PBE + U, mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.	47
Tableau IV.7: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_{Cr} (en μ_B /atome) pour le composé CrSe dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8 ₁), et WZ (B4) en utilisant GGA-PBE, GGA-PBE + U, mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.	48
Tableau IV.8: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_{Cr} (en μ_B /atome) pour le composé CrTe dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8 ₁), et WZ (B4) en utilisant GGA-PBE, GGA-PBE + U, mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.	49

Tableau IV.9: Les valeurs du gap demi-métallique (gap DM ou spin flip gap) et du gap fondamental (E_g) des composés CrX (X=S, Se, Te) dans la phase NaCl obtenues de la structure de bande à spins minoritaires en utilisant GGA-PBE, GGA-PBE + U, mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles. 59

Tableau IV.10: Les valeurs du gap demi-métallique (gap DM ou spin flip gap) et du gap fondamental (E_g) des composés CrX (X=S, Se, Te) dans la phase ZB obtenues des structures de bande dans la direction des spins minoritaires en utilisant GGA-PBE, GGA-PBE + U, mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles. ... 65

Tableau IV.11: Les valeurs du gap demi-métallique (gap DM ou spin flip gap), du gap demi-semiconducteur (gap DSC) et du gap fondamental (E_g) des composés CrX (X=S, Se, Te) dans la phase WZ obtenues des structures de bande dans les deux directions de spins minoritaires et majoritaires en utilisant GGA-PBE, GGA-PBE + U, mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U, et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles. 66

Chapitre I : Introduction générale

Récemment, des efforts de recherche intensifiés dans le domaine des sciences des matériaux ont donné naissance à une nouvelle classe de matériaux magnétiques [1-3]. Ces matériaux magnétiques peuvent être des demi-métaux (DM) ou des demi-semiconducteurs (DSC), en fonction de la polarisation du spin. En 1983, Groot *et al.* [4] ont découvert le concept des ferromagnétiques demi-métalliques (FDM) en calculant la structure de la bande des composés demi-Heusler de type NiMnSb et PtMnSb. Ce travail fondateur a ouvert la voie à d'autres travaux de recherche dans le but de déterminer de nouveaux matériaux demi-métalliques [5].

Les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (FDM), montrent des propriétés de conduction différentes entre les deux états de spins minoritaires et majoritaires. Ils ont des propriétés métalliques dans une direction de spin et des propriétés semiconductrices ou isolantes dans l'autre direction de spin, ce qui conduit à une polarisation de spin de 100% dans une direction de spin.

Les matériaux DM peuvent être utilisés dans les dispositifs spintroniques en raison de leurs caractéristiques magnétiques [6, 7]. En outre, une nouvelle classe de matériaux magnétiques appelés matériaux demi-semiconducteurs (DSC) ont été découverts récemment [8-11]. Cependant, les DSC [8, 9, 11-13] sont des semiconducteurs dans les deux directions de spin, mais avec des gaps différents. Cette classe de matériaux magnétiques fournit une nouvelle approche pour manipuler les courants de spin pour la spintronique.

Plusieurs études théoriques [14-32], et expérimentales [33-40] ont prédit que les chalcogénures de chrome de type CrX (X = S, Se et Te) sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques [41].

Yun et Hong [18] à l'aide de calculs de premiers principes ont montré que les surfaces (001) des composés CrX (X = S, Se, et Te) dans la phase ZB maintiennent leur demi-métallicité. En utilisant la DFT, Xie et Liu [22] ont indiqués que les composés CrX présentent une demi-métallicité dans la phase wurtzite. En utilisant la méthode FP-LAPW, Liu *et al.* [23] et Shoren *et al.* [19] ont observé la présence d'un comportement demi-métallique dans la phase ZB des composés CrSe et CrTe. En utilisant la méthode du pseudo-potentiel et l'approche GGA, Zhao et Zunger [15] ont rapporté que le composé CrSe est à demi-métallique et stable dans la phase ZB. Dijkstra *et al.* [26] ont rapporté une étude sur la structure de bande électronique et les propriétés optiques de CrTe en utilisant la méthode des ondes sphériques augmentées (ASW). Nakada *et al.* [32] ont calculé les propriétés électroniques et magnétiques du composé CrTe dans la phase

NiAs en utilisant la méthode FP-LAPW. Block *et al.* [28] ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques du composé $\text{Cr}_{0.92}\text{Te}$ en utilisant la méthode TB-LMTO et l'approximation de la densité locale (LDA).

En utilisant la technique de spectroscopie de photoémission, et d'absorption de rayons X, Yaji *et al.* [38] ont déterminé la structure électronique de CrS et CrTe. Sato *et al.* [39] en utilisant la technique de spectroscopie de photoluminescence ont évalué la structure électronique du composé CrSe.

Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique sur la structure électronique et magnétique des composés CrX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en utilisant différents types d'approximations GGA, mBJ GGA, GGA + U , et mBJ GGA + U . Nous avons introduit l'approche mBJ-GGA pour améliorer la description de la structure électronique des composés CrX considérés. En outre, nous avons introduit le paramètre Hubbard U pour tenir en compte de la présence d'interactions électron-électron de l'orbitale $3d$ de l'atome du Cr [42-45].

Sasioglu *et al.* [46, 47] dans leur étude sur les composés full-Heusler à base de Cr ont tenu compte de la corrélation de l'orbital $3d$ en utilisant le paramètre Hubbard U . Il faut noter que le paramètre U utilisé dans les Réfs. [46, 47] pour CrAs est plus petit par rapport à la valeur utilisée dans les éléments de transition, où le paramètre Hubbard U pour l'atome Cr est de l'ordre de 4 eV. La différence dans la valeur du paramètre Hubbard U peut être attribuée à l'effet d'écran produit par les électrons p de l'atome As.

Dans notre étude, nous avons utilisé les valeurs du paramètre Hubbard U de 2 et 4 eV pour rendre compte de la présence de la forte corrélation entre les électrons de l'orbitale Cr $3d$, en calculant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés binaires CrS, CrSe et CrTe, dans les phases NaCl, zinc-blende (ZB) et wurtzite (WZ).

Ce travail vise à fournir non seulement une étude complète, mais de clarifier le rôle des corrélations électrons-électrons dans ces composés en utilisant différentes types d'approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

La thèse est organisée comme suit; Dans le premier chapitre, nous fournirons l'ensemble des concepts et fondements théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul

utilisée, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans le second chapitre, nous rappelons le principe de base de la méthode FP-LAPW, ainsi que les étapes essentielles pour le calcul de la structure électronique dans les solides. Le troisième chapitre concerne les détails de calculs en utilisant le code WIEN2K [48]. Dans le quatrième chapitre, nous avons résumé les résultats obtenus et leurs interprétations sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés CrX (X = S, Se et Te). Finalement, nous avons présenté une conclusion générale, en résumant les principaux résultats obtenus.

Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs

I. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1. L'équation de Schrödinger à un électron – l'Hamiltonien exact du cristal

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 intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{II.1}$$

où E est l'énergie totale du système, ψ sa fonction d'onde (fonction propre), et \hat{H} son hamiltonien.

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

$$\hat{H}_T = T_n + T_e + T_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \tag{II.2}$$

T_n : l'énergie cinétique des noyaux

T_e : l'énergie cinétique des électrons

T_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

La résolution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps, qui ne peut être résolue directement. Afin de trouver des états propres acceptables, des approximations ont été appliquées, parmi-elles l'approximation de Born-Oppenheimer [49].

I.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon, Born et Oppenheimer, le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle

noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; Ce qui donne a cette approximation le nom d'adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à manipuler.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [50] et Kohn et Sham [51]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans son état fondamental sont en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ au lieu de la fonction d'onde.

II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [50] et Kohn et Sham [51].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.4})$$

Il est montré aussi 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.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.5})$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \bar{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II.6})$$

où:

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{II.7})$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des 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.1. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [51] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{V_{ext}}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.8})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N. \quad (\text{II.9})$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.10})$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.11})$$

Les équations de type (II.9) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues d'une façon auto cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{\text{eff}}(r)$ est obtenu pour lequel l'équation (II.8) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint.

II.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin.

Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA a été étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}(r)$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(r) + \varepsilon_c(r) \quad (\text{II.14})$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est 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 [52], Cerperley et Alder [53], Perdew et Zunger [54], Hedin et Lundqvist [55] et Perdew et Wang [56].

II.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur le fait de compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le

gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.15})$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Il existe plusieurs paramétrisations utilisées pour la GGA. Parmi elles celles de Perdew *et al.* [57, 58], Perdew et Wang [59] et Perdew [60].

II.4. L'approximation DFT+U

La méthode DFT+U propose un schéma de correction de l'erreur de auto-interaction basé sur l'introduction d'un terme effectif local (U_{eff}) appliqué aux orbitales de type d ou f . L'idée générale de la méthode DFT+U vient du modèle phénoménologique d'Hubbard dans lequel la répulsion bi-électronique est décomposée, comme dans la méthode HF, en deux termes : un terme de Coulomb (U) et un terme d'échange (J). Le premier est diagonal et correspond à l'énergie de répulsion associée à deux électrons sur un même site i , tandis que le second est hors-diagonal et représente l'énergie d'échange de deux spins sur les sites i et j . La valeur de J dicte alors si l'interaction entre ces états est de nature ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Dans la version DFT+U proposée par Dudarev [61], les deux termes U et J du modèle de Hubbard sont pris en compte de manière globale et effective ($U_{eff} = U - J$). La correction U_{eff} apportée à la DFT conventionnelle par la DFT+U revient donc à diminuer le potentiel mono-électronique local des orbitales. La relocalisation qu'elle induit sur les orbitales (d ou f) a évidemment des conséquences directes sur les états de spin des métaux de transition d ou des éléments f . La méthode DFT+U devient donc aujourd'hui incontournable pour étudier les structures électroniques de solides périodiques basés sur des métaux de transition d (ou des éléments f) et est numériquement plus efficace que les méthodes hybrides DFT/HF.

Dans la méthode LDA+U ou GGA+U, une correction est apportée localement, uniquement sur les orbitales d dans le cas qui nous intéresse, par le biais de l'introduction d'un

terme de type Hubbard $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$. Une expression très générale de cette méthode peut ainsi être donnée par l'expression suivante :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U - E_{dc} \quad (\text{II.16})$$

Cette équation montre que l'énergie du système obtenue par DFT+U est calculée à partir de l'énergie provenant de l'approximation LSDA ou GGA à laquelle un terme correctif, E_U , est ajouté. Ce terme qui prend mieux en compte les corrélations électroniques va remplacer une partie de l'énergie mal calculée dans l'approximation LSDA ou GGA. La partie de l'énergie, appelée E_{dc} (pour double-counting) dans l'équation (II.16) devra être soustraite afin d'éviter de compter deux fois des termes équivalents.

Une des difficultés de la méthode DFT+U réside dans l'identification de E_{dc} . Plusieurs versions de la méthode DFT+U existent en raison des différentes expressions qui ont été proposées pour E_{dc} [62-65]. Les deux versions les plus couramment utilisées sont DFT+U^{AMF} (Around Mean Field) et DFT+U^{FLL} (Fully Localized Limit).

II.4.1 L'approximation DFT+U^{AMF}

Les premiers développements sur la méthode DFT+U ont été réalisés par Anisimov *et al.* [62]. Ces développements avaient abouti à une première expression pour l'énergie totale. Czyzyk and Sawatzky [64] ont par la suite repris cette expression de l'énergie pour y apporter quelques modifications. Ils ont d'une part proposé de remplacer les paramètres U et J introduits par Anisimov *et al.* par des matrices $U_{mm'}$ et $J_{mm'}$, afin de tenir compte de l'anisotropie introduite par la structure du système. D'autre part, ils ont introduit le fait que l'occupation moyenne n_d des orbitales atomiques sur lesquelles la correction est appliquée (orbitales d) est dépendante du spin de l'électron. L'équation ainsi obtenue est la suivante :

$$E_{LSDA/GGA+U}^{AMF} = E_{LSDA/GGA} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{m,m'} (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0)(n_{m'-\sigma} - n_{-\sigma}^0) + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{m,m'} - J_{mm'}) (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0)(n_{m'\sigma} - n_{\sigma}^0) \quad (\text{II.17})$$

où $E_{LSDA/GGA}$ est l'énergie calculée dans l'approximation LSDA(GGA) et les $n_{m\sigma}$ correspondent aux occupations des différentes orbitales pour les états localisés (avec $n_{\sigma}^0 = 2(2l+1) \sum_m n_{m\sigma}$, l'occupation moyenne sur ces orbitales pour un spin donné).

Cette formulation de l'énergie fait donc intervenir des termes qui vont permettre une polarisation des orbitales en développant une partie de l'énergie pour les états localisés autour de la solution en champ moyen. Par la suite Czyzyk et Sawatzky [64] ont reformulé l'équation (II.17) pour arriver à une expression ayant la même forme que l'équation (II.16). Les termes E_U et E_{dc} sont déterminés par les équations :

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m\sigma} n_{m'\sigma} \quad (\text{II.18})$$

$$E_{dc}^{AMF} = UN_{\uparrow}N_{\downarrow} + \frac{1}{2}(N_{\uparrow}^2 + N_{\downarrow}^2) \frac{2l}{2l+1}(U - J) \quad (\text{II.19})$$

où U et J correspondent à la moyenne des matrices U_{mm} et J_{mm} sur toutes les paires mm' possibles ; $N_{\sigma} = (2l+1)n_{\sigma}^0$

II.4.2 L'approximation DFT+U^{FLL}

La seconde version, que nous appellerons DFT+U^{FLL}, est certainement la plus couramment utilisée. Elle a été proposée par Anisimov *et al.* [63] en 1993. Dans cette version, il est préconisé de soustraire un terme E_{dc} qui correspond à la limite atomique, c'est-à-dire, la valeur qu'aurait ce terme pour un atome isolé (équation II.20). Ce choix peut se justifier par le fait que la méthode DFT+U est employée afin de mieux traiter les électrons des couches d ou f , alors que ces mêmes électrons sont plongés dans un réservoir d'électrons délocalisés s et p . Le terme E_{dc} proposé dans cette version paraît donc plus judicieux que celui proposé pour la version AMF dans la mesure où l'on souhaite bien distinguer la contribution d'électrons très localisés de celle d'électrons délocalisés. Le terme E_{dc} est donnée par :

$$E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{4}JN(N-2) \quad (\text{II.20})$$

avec $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ et $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$ car l'échange dans l'approximation LSDA (GGA) est partiellement pris en compte de façon à ce que les nombres d'électrons avec différentes projections de spin soient égaux.

Les deux variantes de la méthode DFT+ U ayant été exposées, nous pouvons maintenant nous attacher à voir quel sera l'effet de la correction introduite par cette méthode sur la structure électronique. Comme nous l'avons vu, cette correction fait intervenir deux paramètres U et J .

D'après les équations précédentes, il est donc possible d'en déduire la correction apportée sur le potentiel pour les deux versions :

$$\Delta V_{m\sigma}^{AMF} = (U - J)(\langle n_{\sigma} \rangle - n_{m\sigma}^{\sigma}) \quad (\text{II.21})$$

$$\Delta V_{m\sigma}^{FLL} = (U - J)\left(\frac{1}{2} - n_{m\sigma}^{\sigma}\right) \quad (\text{II.22})$$

Les deux équations (II.21) et (II.22) permettent de voir plus simplement le principal effet de la méthode DFT+ U . Pour les deux expressions, les valeurs du potentiel V calculées seront à un facteur multiplicatif prêt, augmentées de $+(U - J)/2$ ou diminuées de $-(U - J)/2$. En d'autres termes, les bandes correspondant aux orbitales pour lesquelles la correction est utilisée seront décalées vers les hautes énergies lorsqu'elles sont inoccupées ou vers les basses énergies si elles sont occupées : la largeur de bande interdite au niveau de Fermi pour des matériaux isolants sera augmentée. La version FLL (équation II.22) décrit alors un comportement correct dans le cas d'une orbitale totalement occupée ($n_i = 1$) ou inoccupée ($n_i = 0$) et semble ainsi mieux convenir pour des systèmes fortement corrélés pour lesquels la méthode AMF donnera des résultats non réalistes. Un nouveau problème intervient alors, qui est celui du choix de la version de la méthode DFT+ U à utiliser, sachant que la majorité des cas étudiés sont des intermédiaires entre systèmes faiblement et fortement corrélés. Le choix de U dépend bien évidemment de la version utilisée. Certains cas ont montré que la méthode (FLL) pouvait donner des résultats similaires avec une valeur de U inférieure à ceux obtenus avec la méthode AMF [66].

Les deux paramètres U et J doivent être fixés par l'utilisateur. Ils sont généralement déduits de comparaisons entre calcul et expérience, grâce à des grandeurs pertinentes comme les largeurs de bande interdite au niveau de Fermi ou les valeurs de moments magnétiques par atome. Certains travaux ont également été réalisés pour tenter de calculer la valeur de l'interaction de coulomb effective $U_{eff} = U - J$.

II.3. La résolution des équations de Kohn et Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(k,r) = \sum C_{ji} \varphi_i(k,r) \quad (\text{II.23})$$

Où les $\varphi_i(k,r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure II.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

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

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est déterminée avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.11).

Si la convergence n'est pas atteinte, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.25})$$

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.

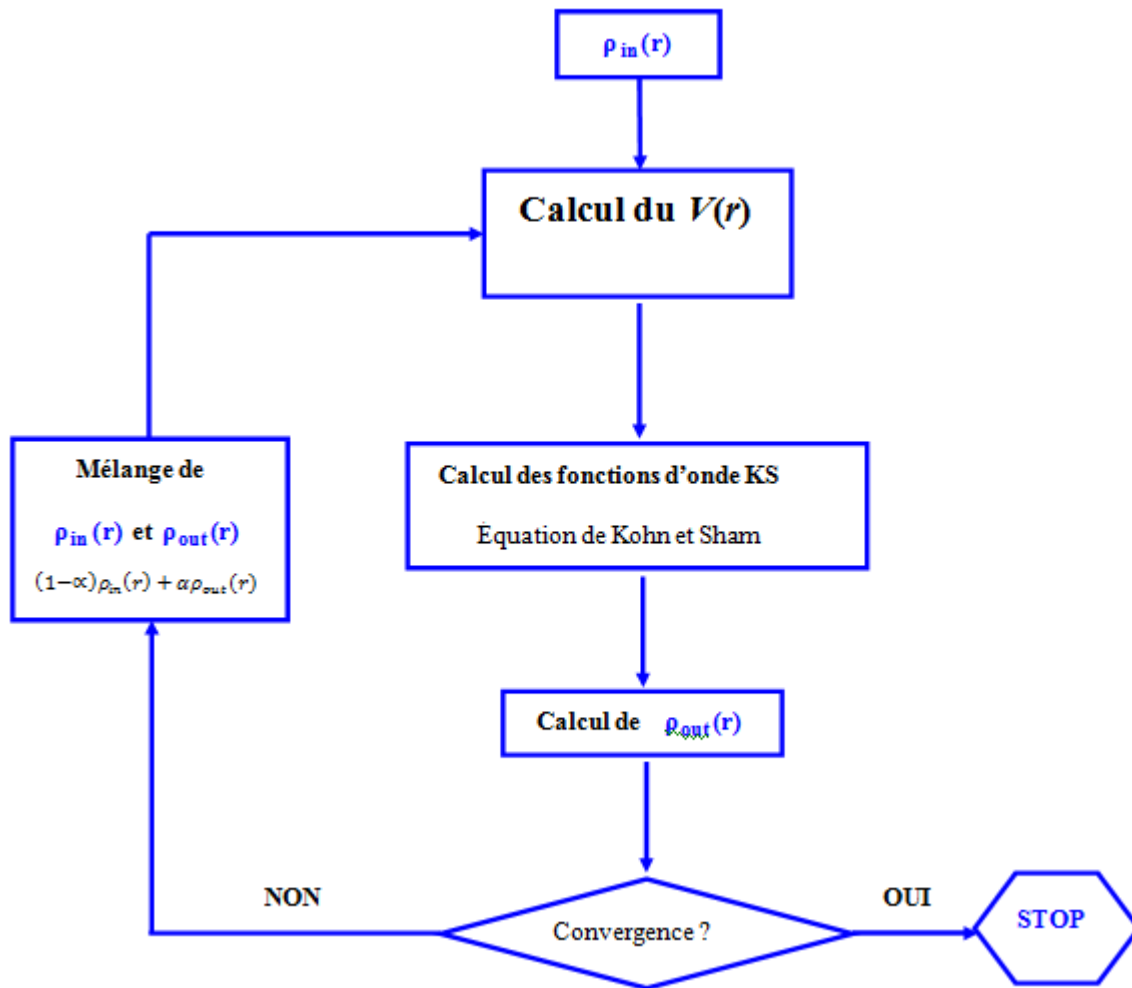


Fig. II.1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham.

Chapitre III : La méthode FP-LAPW

I. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure de bande, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils requièrent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes de premier principe pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Le point commun des méthodes de calculs de structures électroniques est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. La figure III.1 donne un aperçu des différents traitements envisageables [67].

Les effets relativistes des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme de l'énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est primordiale, du fait qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De façon générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont la méthode LMTO, la méthode FP-LAPW et la méthode du pseudo potentiel à base d'ondes planes (PPPW).

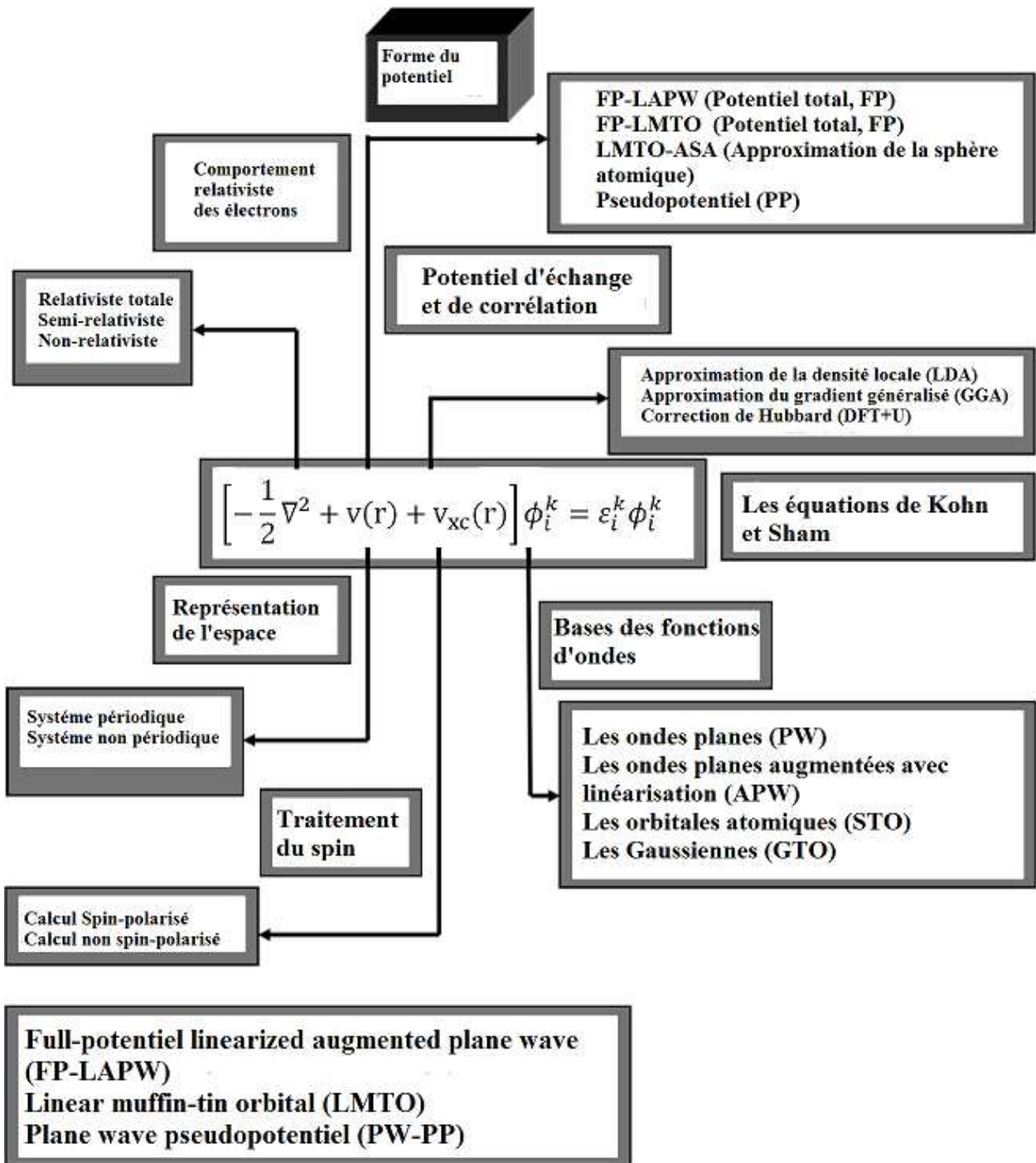


Fig. III.1 : Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.

La première abréviation signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées, la seconde indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, et la

troisième signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés.

Les critères qualifiant une base sont, son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans :

- Le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence.
- Le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux).
- La difficulté à calculer les éléments de matrice des différents opérateurs.
- La possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type.

II. Les types de base des méthodes de premier-principes

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories : les bases empreintes de la chimie, de la physique et mixtes [68].

II.1. La base localisée autour d'un site atomique

C'est par définition la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion de caractère orbitalaire associé à un atome donné est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (Gaussienne, orbitales de Slater, etc.) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). De ce fait, leur mise en équation est pénible. Par contre, elles donnent assez aisément accès au caractère des orbitales (bandes) en interaction, s , p , d et f .

II.2. La base délocalisée

Les ondes planes sont idéales du point de vue du physicien, car elles n'entrevoient en rien la forme de la fonction d'onde finale. Il est de plus aisé de les mettre en équation et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. Partant des fonctions de Kohn et Sham définies à partir du théorème de Bloch :

$$\varphi_j^k(r) = u_j^k(r) \exp(ik \cdot r) \tag{III.1}$$

Soit une fonction périodique multipliée par une onde plane. Si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en équation sera beaucoup plus simple que dans le cas précédent (base localisée). C'est là le véritable avantage des méthodes ayant des ondes planes comme fonction de base, car elles sont les plus simples à mettre en œuvre.

II.3. La base mixte

Ce type de base est à la fois composé de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. Elles sont de ce point de vue à la limite entre les bases de la chimie et de la physique. En effet, elles offrent à la fois la possibilité d'utiliser un langage en terme d'orbitales et sont également suffisamment souples pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes.

La raison de cette distinction dans les bases utilisées peut être trouvée à travers la manière de représenter le potentiel ionique. Selon qu'il est décrit dans sa totalité ou non, la description des quantités qui lui sont associées (φ_i et ρ) seront différentes. Dans le cas d'un potentiel traité de façon exacte, deux comportements nécessitent d'être pris en compte :

- i.* sa forte variation (en $1/r$) à proximité des noyaux.
- ii.* sa variation modérée entre les atomes (liaison chimique).

Dans ce cas précis, il se conçoit clairement qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que des ondes planes ne conviendra pas à la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique à proximité des noyaux. L'une des méthodes couplant base mixte et potentiel complet est la méthode dite FP-LAPW.

III. Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW est principalement la méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet qui résulte d'une modification améliorée de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [69]. Ainsi, avant de s'engager dans la description de la méthode FP-LAPW, nous devons revoir quelques aspects relevant de la méthode APW.

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

Slater [70] formula au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) (figure III.2 (a)) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_0 , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont *libres* et sont décrits par des ondes planes alors que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (figure III.2 (b)). En effet, l'espace est divisé en deux régions et 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 (figure III.3).

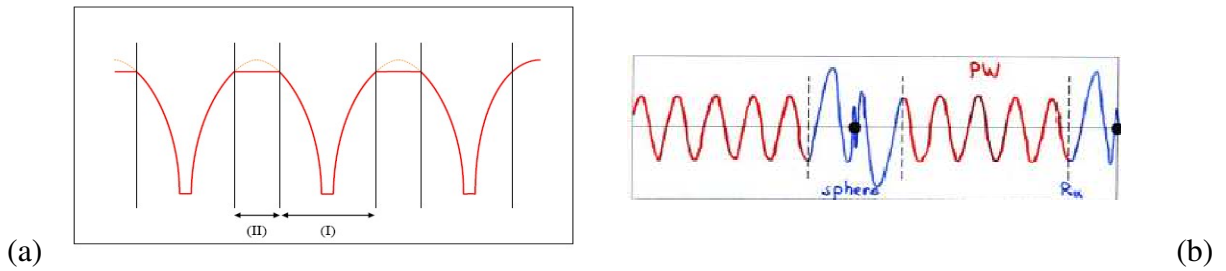


Fig. III.2 : (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.

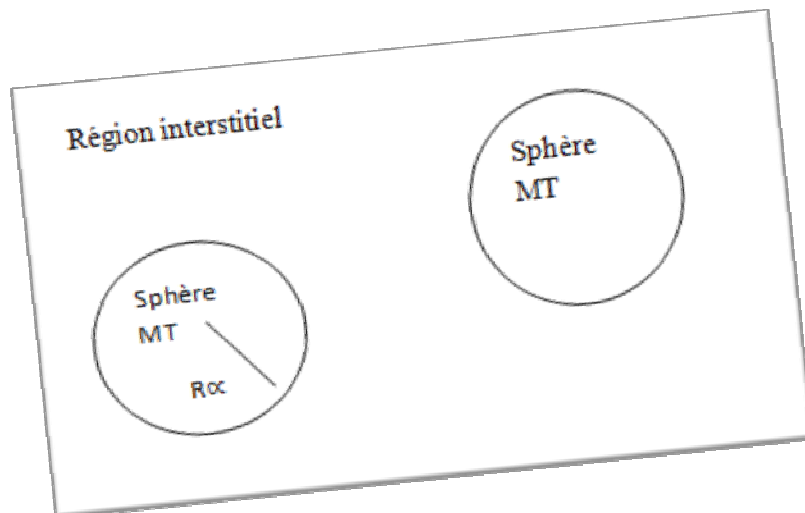


Fig. III.3 : Le potentiel «Muffin-Tin»

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

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

Où Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} , ondes planes et la fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît aux limites des sphères [71].

Slater a justifié 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_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega \frac{1}{r} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III.4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients 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 (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l 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_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [72] et par Andersen [71]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.2. Le principe de la méthode LAPW

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

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega_\alpha} \sum_C C_C e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . 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_l 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_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = \dot{U}_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.7})$$

Où : $O((E-E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , 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 est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus.

Takeda et Kubler [73] 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_{l1} proche de E_{l2} , 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 [74] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon couplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

III.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E-E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E-E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas et échouent dans d'autres.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

III.4. Le développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [71]. 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 : par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [75, 76] et les éléments des métaux de transition [77, 78]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

IV. La méthode LAPW+LO

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états semi-cœurs et les états de valence. Les états du cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme s'ils étaient dans un atome libre, toutefois ils sont soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère « Muffin-tin » et participent directement à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre ceux du cœur et ceux de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états du cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction non négligeable de charge en dehors de la sphère atomique « Muffin-tin » dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère « Muffin-tin », en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [74] 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 c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LO) et ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO.

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

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.

V. 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 des fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjöstedt *et al.* [79] 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 des APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^3} \sum_{lm} C_G e^{i(G+K)} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

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

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

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 [80].

V.1. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) [81] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure III.4), ni sur 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 «*Potentiel total*».

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

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

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

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



Fig. III.4 : (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.

V.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 [82]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [83], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K [48]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure III.5. Les différents programmes indépendants qui comprennent le code WIEN 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 :

V.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 et 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 la 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.

V.2.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

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 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).

V.2.3. La détermination des propriétés

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

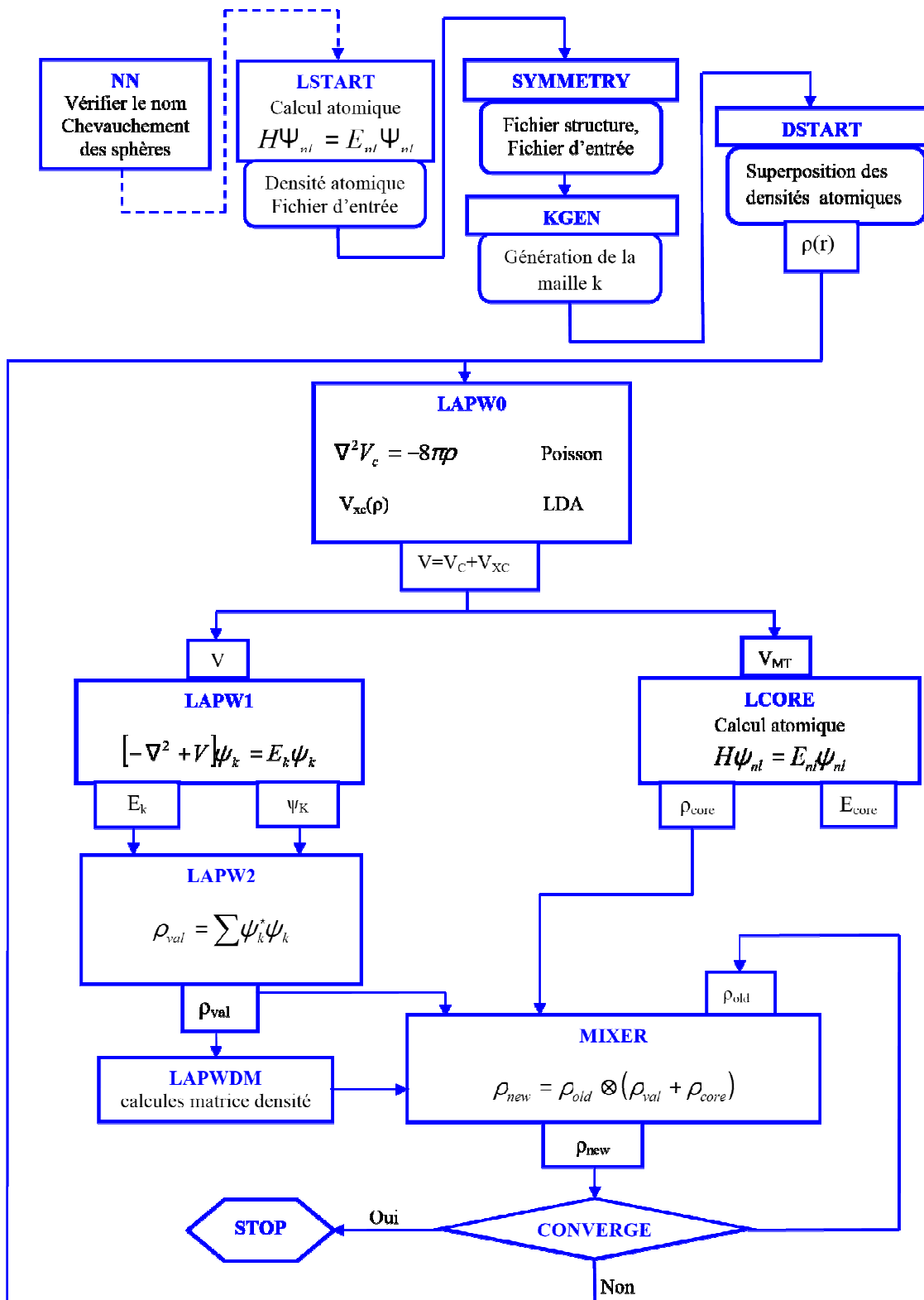


Fig. III.5 : L'organigramme du code Wien2k.

Chapitre IV : Résultats et Interprétations

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de calculs de la stabilité structurale et des propriétés électroniques et magnétiques des composés CrS, CrSe, et CrTe. Pour définir la phase la plus stable, nous avons calculé l'énergie totale pour les différentes phases à savoir les phases CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), NiAs, et wurtzite (WZ).

La première partie dans ce chapitre consiste à déterminer la structure et la phase magnétique la plus stable dans ces trois composés. La seconde consiste à étudier les propriétés électroniques et magnétiques dans différentes phases, à savoir la structure de bande, la densité d'états, et la densité de charge. Du fait de l'intérêt technologique des deux 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 [48]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) telle que développée par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996 [58] (qu'on note généralement PBE) a été utilisée.

A cause de la corrélation présente dans nos composés, nous avons aussi étendue notre étude par l'utilisation de l'approche GGA + U désignée pour ce type de système on adoptant la configuration FM. Par cette technique, il devient possible d'obtenir des propriétés proches de l'expérience. Le paramètre Hubbard U prend en compte l'interaction électron-électron sur site dans ces composés. Dans ce travail, nous avons utilisé un paramètre Hubbard effectif $U_{eff} = U - J = 4$ eV (qui a été utilisé dans certains composés spinelles [84]) pour les trois phases CsCl, NaCl, et NiAs, et deux paramètres Hubbard effectifs $U_{eff} = U - J = 2$ eV et 4 eV (pour voir l'effet de U sur certaines propriétés) dans les phases ZB et WZ, dans les trois composés CrS, CrSe, et CrTe.

Cependant pour les propriétés électroniques, en plus des deux approximations citées, 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 [85, 86] a été également appliquée. Cette approximation du potentiel d'échange (mBJ) a été proposée pour la première fois par Becke et Johnson [87], et qui a été modifiée récemment par Tran et Blaha [85], et implémenté dans le code WIEN2K.

Dans cette approximation mBJ, la nouvelle formulation du potentiel d'échange a été proposée dans le but de reproduire la forme du potentiel d'échange exacte, c.a.d. le potentiel effectif optimisé (The Optimized Effective Potential (OEP) ». Tran et Plaha [85] en utilisant le potentiel Becke et

Johnson [87] combiné à la partie du potentiel de corrélation LDA ou GGA ont constaté que ce potentiel donne toujours des valeurs de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Plaha [85] ont introduit une simple modification du potentiel original de Becke et Johnson [87], et ils ont obtenus un bon accord avec les valeurs obtenues par d'autres approches plus coûteuses, telles que les fonctionnelles hybrides [88-90] et la méthode *GW* [91-93].

La potentiel de Becke et Johnson [87] modifiée proposée par Tran et Blaha [85] est un potentiel empirique de la forme:

$$V_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(r) = cV_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{IV.1})$$

où $\rho_{\sigma}(r)$ est la densité d'états dépendant du spin, $t_{\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique des particules avec spin σ , et $V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [94]. Le paramètre c représente le terme :

$$c = \alpha + \left(\beta \frac{1}{V_{\text{cellule}}} \int_{\text{cellule}} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI.2})$$

α et β sont des paramètres ajustables, qui sont définies dans le code WIEN2K comme suit : $\alpha = 0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$. Ces valeurs sont générales mais certainement soient fixés en testant avec plusieurs cas. Pour $c=1$, le potentiel Becke et Johnson [87] original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [85] que pour plusieurs matériaux, l'énergie gap augmente d'une façon monotone relativement à la valeur c . Spécifiquement, pour les matériaux possédant des petits gaps, la valeur du paramètre c_{opt} (qui donne un bon accord avec l'expérience) se trouve dans l'intervalle [1.1 – 1.3], alors que pour les matériaux à large gap, cette valeur se situe dans l'intervalle [1.4 – 1.7].

Une caractéristique particulière de ce potentiel est que le terme de l'énergie d'échange et de corrélation correspondant, $E_{xc}[\rho]$, tels que le potentiel mBJ-LDA ou mBJ-GGA obtenu de la manière habituelle, à savoir, $V_{xc} = \delta E_{xc}[\rho] / \delta \rho$ n'est pas possible. En conséquence, une procédure d'optimisation cohérente pour obtenir les paramètres de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression n'est pas possible pour le moment. Ceci est une conséquence du caractère empirique de ce potentiel. Pour cette raison, Tran et Blaha [85] ont proposé une alternative empirique avant un calcul de structure de bande en utilisant le potentiel mBJ-LDA ou mBJ-GGA, le paramètre de maille trouvé à partir d'une procédure d'optimisation LDA ou GGA est introduit dans le code pour

effectuer le calcul de la structure de bande du système considéré. Une telle procédure donne lieu à des résultats très améliorés par rapport à la version précédente du code WIEN2K [95].

En s’inspirant du principe de la fonctionnelle hybride écrantée (Screened Hybrid Functional, HSE) [96], Tran et Blaha [85] ont utilisé l’équation (VI.1) pour ajuster la valeur du paramètre c . Donc, l’équation (VI.1) est considérée comme étant une sorte de potentiel hybride dont la valeur du potentiel d’échange « Exacte » est donnée par la valeur de ce paramètre c . A titre indicatif, et afin d’étudier ses mérites et ses limites, la fiabilité du potentiel mBJ de Tran et Blaha [85] a été testé par Koller, Tran et Blaha [97] pour différents types de matériaux comme les oxydes non magnétiques à base de métaux de transition et les isolants ferromagnétiques. Les valeurs du gap calculées par GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE sont utilisées pour tester la fiabilité du potentiel mBJ en confrontant ces valeurs à d’autres résultats théoriques obtenus par l’approche GW et aux données expérimentales.

Dans ce travail, nous avons utilisé cette nouvelle approche pour traiter le potentiel d’échange et de corrélation, comme celle de Tran Blaha modifiée [85] de la partie d’échange de Becke-Johnson (TB-mBJ) [86], qui est 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-PBE produit des valeurs de gaps précises pour de nombreux semi-conducteurs et isolants [85, 97-101].

Les configurations électroniques et les paramètres utilisés dans nos calculs sont illustrés dans le Tableau IV.1. A l’état ordinaire, on remarque que les éléments S, Se, et Te cristallisent dans deux types de structures, orthorhombique ou hexagonale, contrairement au cristal à base de Cr qui cristallise dans la structure cubique centré et présente un état magnétique. D’après l’échelle de Pauling [102], le chrome qui est un métal de transition est moins électronégatif que les trois éléments S, Se, et Te.

Tableau IV.1 : Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments.

Z	Série chimique	Configuration électronique	R_{MT} (bohr)	Électronégativité (Pauling, Réf. [102])	Structure cristalline
Cr	24 Métal de transition	[Ar] $3d^5 4s^1$	2.00	1.66	cubique centré
S	16 non-métal	[Ne] $3s^2 3p^4$	1.95	2.58	orthorhombique
Se	34 non-métal	[Ar] $3d^{10} 4p^4 4s^2$	2.20	2.48	hexagonale
Te	52 métalloïde	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$	2.50	2.10	hexagonale

II. Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant le code WIEN2K [48] qui est une application directe de la méthode FP-LAPW [79, 80, 103, 104]. 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, 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 de symétrie. Dans cette méthode, la cellule 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 la région interstitielle, 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'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite «tous électrons» et à «potentiel complet», 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 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 suivant le schémas de Monkhorst et Pack [105]. Dans nos calculs, nous avons utilisé 3000 points dans la zone de Brillouin totale (BZ), qui correspondent à une grille de points spéciaux k dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) de $14 \times 14 \times 14$ (104 points k) pour les phases cubiques (CsCl, NaCl, et ZB), $18 \times 18 \times 8$ (185 points k) pour la phase NiAs, et $17 \times 17 \times 9$ (165 points k) pour la phase WZ.

D'après le Tableau IV.1, la configuration électronique des différents atomes est comme suit: Cr: $[Ar] 3d^5 4s^1$, S: $[Ne] 3s^2 3p^4$, Se: $[Ar] 3d^{10} 4p^4 4s^2$, Te: $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^4$. Dans nos calculs et pour les différentes phases étudiées, nous avons traité les états Cr ($3d^5 4s^1$), S ($3s^2 3p^4$), Se ($3d^{10} 4p^4 4s^2$), Te ($4d^{10} 5s^2 5p^4$) 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 la zone de Brillouin irréductible (IBZ). L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé 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, et wurtzite (WZ) utilisées dans notre calcul dans l'étude de la stabilité structurale des trois matériaux, CrS, CrSe, et CrTe sont reporté dans le Tableau IV.2 (voir Fig. IV.1).

Tableau IV.2 : Le groupe spatial et les coordonnées Wyckoff des différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), NiAs, et Wurtzite (WZ).

Phase	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	$F4\bar{3}m$	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, u

Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre, il est nécessaires 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).

La seconde étape consiste à déterminer les données structurales, à savoir les paramètres du réseau d'équilibre, 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 [106] donnée par:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B' P}{B} \right)^{-1/B'} \quad (IV.3)$$

Le volume d'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV.4)$$

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

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV.5})$$

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

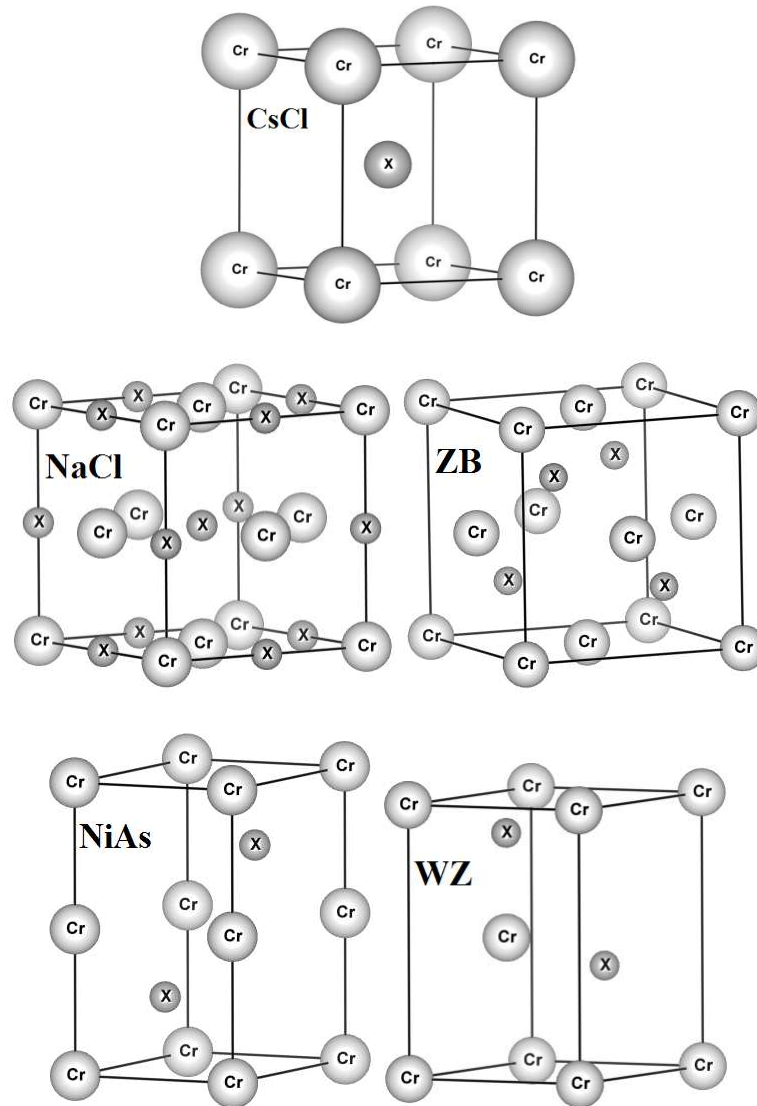


Fig. IV.1: Les différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul : CsCl, NaCl, zinc-blende (ZB), NiAs, et wurtzite (WZ).

III. Les propriétés structurales des composés CrX (X= S, Se et Te)

Dans cette partie, les calculs spin-polarisés en utilisant les deux approximations GGA-PBE et GGA-PBE + U des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), c/a , et u), du module de compressibilité B et sa dérivée B' , des énergies de cohésion E_c et de formation ΔH sont présentés pour les composés binaires CrX (X= S, Se et Te) dans les différentes phases, à savoir, les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8₁). Les résultats obtenus sont reportés et comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans les Tableaux IV.3, IV.4, et IV.5, pour les composés CrS, CrSe et CrTe, respectivement.

Avant d'entamer cette étude, nous avons comparé les calculs non spin-polarisés (NSP) et spin-polarisés (SP) en utilisant l'approximation GGA pour les trois composés CrS, CrSe, CrTe, et nous avons constaté que la configuration de l'état fondamental ferromagnétique est énergétiquement favorable par rapport à la phase non-magnétique dans les cinq phases (CsCl, NaCl, ZB, NiAs et WZ) (non présenté dans ce manuscrit). C'est pour cette raison que nous avons décidé de choisir que les calculs spin-polarisés (SP) dans le cadre du travail de cette thèse.

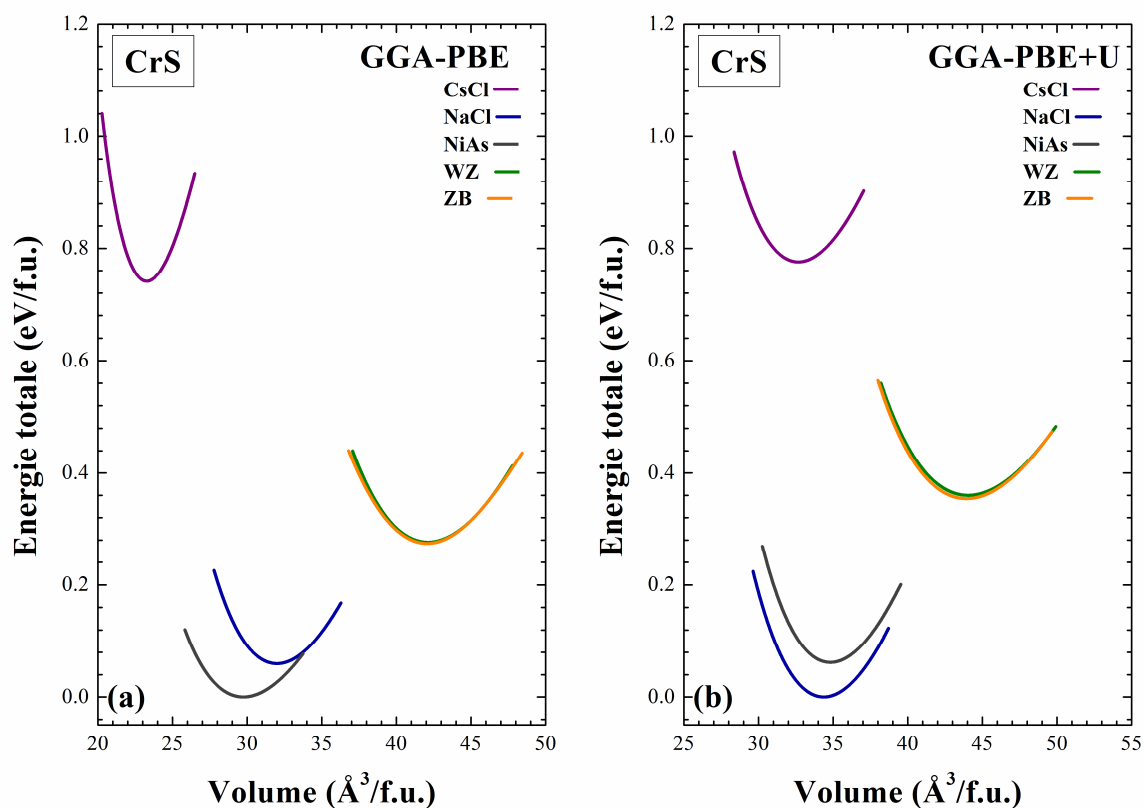


Fig. IV.2: Calcul spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du composé CrS en utilisant (a) GGA et (b) GGA + U dans les différentes phases : NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8₁).

Les figures IV.2, IV.3, et IV.4 montrent les calculs spin-polarisés (SP) de l'énergie totale en fonction du volume des composés CrS, CrSe et CrTe, respectivement, en utilisant les deux approximations GGA et GGA + U dans les différentes phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8₁).

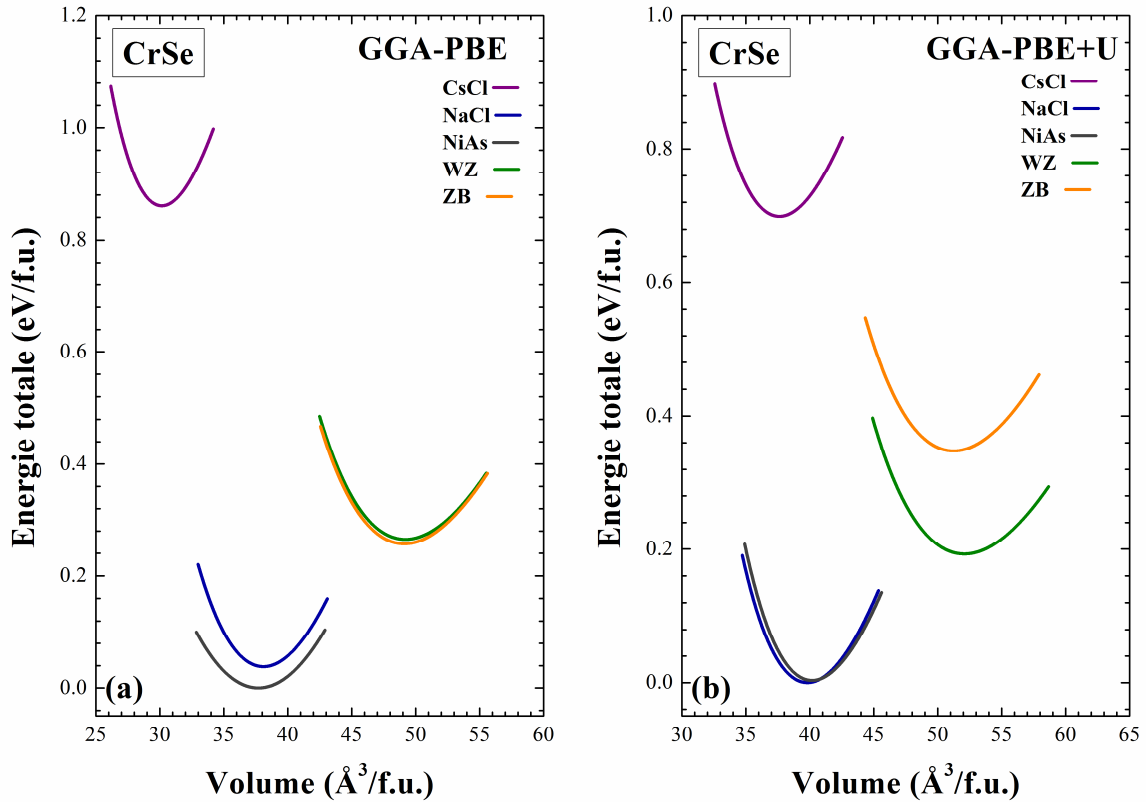


Fig. IV.3: Calcul spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du composé CrSe en utilisant (a) GGA et (b) GGA + U dans les différentes phases : NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8₁).

L'approximation GGA montre que la phase NiAs est la phase la plus stable pour les deux composés CrS et CrSe (figures IV.1(a) et IV.2(a)), tandis que la phase NaCl est la configuration la plus stable pour le composé CrTe (Fig. IV.3(a)). Cependant, l'approximation GGA + U a montré que la phase NaCl est la phase la plus stable pour les trois composés CrS, CrSe et CrTe (figures IV.1(b) – IV.3(b)).

D'autres parts, nous avons remarqué que l'effet du paramètre Hubbard U utilisé dans l'approximation GGA + U , est évident dans ces composés. Cet effet se traduit par un changement de l'état fondamental pour certains composés, et qui nous assure de l'état fondamental correct.

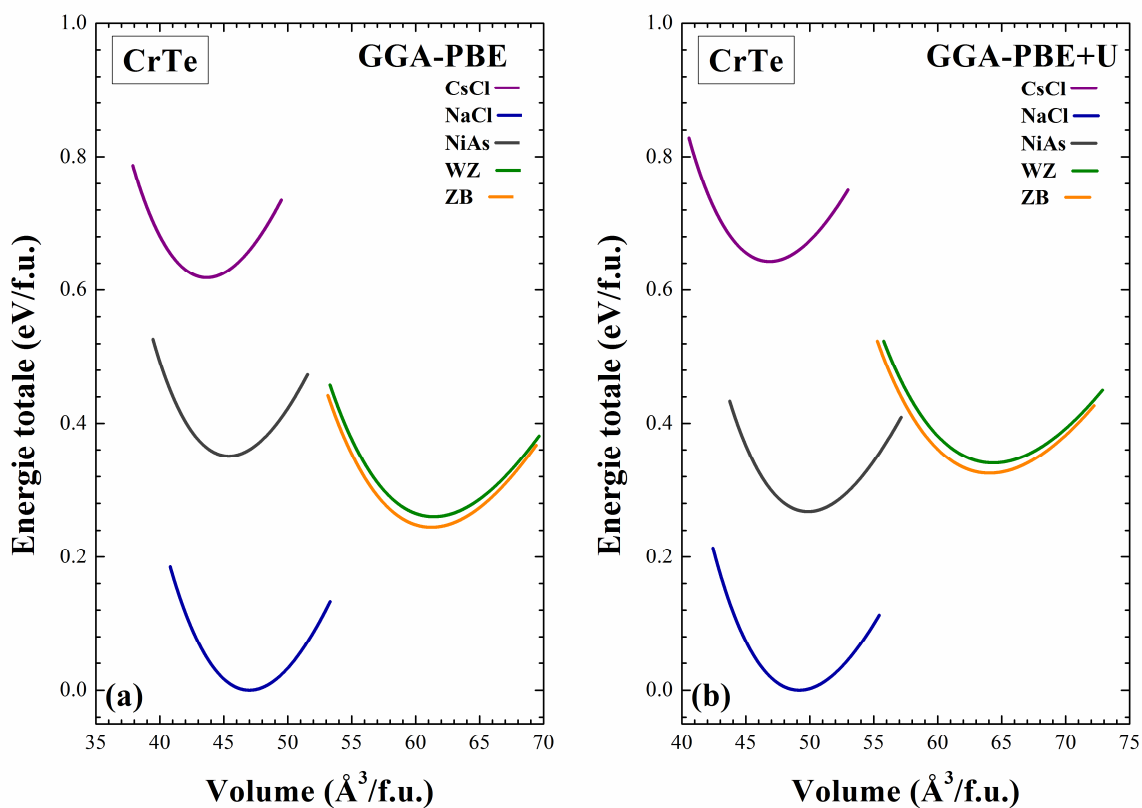


Fig. IV.4: Calcul spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume du composé CrTe en utilisant (a) GGA et (b) GGA + U dans les différentes phases : NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8₁).

La comparaison des résultats calculés avec GGA et GGA + U permet de conclure que l'inclusion du paramètre U donne une meilleure description du paramètre de maille que l'approximation GGA. Une expansion de volume est observée lors de l'injection de ce paramètre Hubbard U , cette expansion est due principalement au paramètre U qui joue le rôle d'un potentiel répulsif.

Les résultats obtenus pour les paramètres de réseau et les modules de compressibilité, tels que présentés dans les Tableaux IV.3 – IV.5 sont en bon accord avec d'autres études théoriques en utilisant GGA pour les phases NaCl [17, 18, 22], ZB [15-18, 20-23] et WZ [27], et des données expérimentales disponibles [26, 33, 34, 37].

Tableau IV.3: Les valeurs des calculs spin-polarisés en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE + U des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), c/a , et u), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée (B'), des énergies de cohésion E_c (en eV/atome) et de formation ΔH (en eV/atome) du composé CrS dans les différentes phases: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8₁), et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

			a	c/a	u	B	B'	E_c	ΔH	
CrS	CsCl	GGA	2.85			182	5.44	6.63	-0.10	
		GGA + U ($U=4$ eV)	3.20			86	4.21	5.49	-1.21	
	NaCl	GGA	5.04			74	4.23	6.97	-0.44	
		GGA + U ($U=4$ eV)	5.16			86	3.72	5.88	-1.59	
	NiAs	GGA	3.46	1.661		57	4.47	7.00	-0.47	
		GGA + U ($U=4$ eV)	3.62	1.694		86	4.32	5.84	-1.56	
		Calc. [14]	LSDA	3.46	1.648					
	ZB	[15]	GGA	3.41	1.691					
		GGA	5.52			70	3.89	6.86	-0.33	
		GGA + U ($U=2$ eV)	5.56			67	4.44	6.26	-1.97	
		GGA + U ($U=4$ eV)	5.60			64	4.44	5.70	-1.42	
		Calc. [15]	GGA	5.37						
		[16]	GGA	5.52						
		[17]	GGA	5.469						
	WZ	[18]	GGA	5.39						
		[19]	LSDA	5.309						
		GGA	3.89	1.649	0.3725	70	3.80	6.86	-0.33	
		GGA + U ($U=2$ eV)	3.88	1.698	0.3725	67	4.31	6.25	-1.97	
GGA + U ($U=4$ eV)		3.91	1.698	0.3725	63	4.51	5.70	-1.41		

D'après les Tableaux IV.3 – IV.5, les valeurs du paramètre de réseau augmentent lorsque en augmente les valeurs du paramètre Hubbard U de 2 eV à 4 eV, contrairement aux valeurs du module de compressibilité calculées qui diminuent.

Nous avons trouvé que les valeurs du paramètre de réseau calculé pour les trois composés CrX (X= S, Se et Te) augmentent en fonction du rayon atomique de l'atome X dans l'ordre suivant CrS → CrSe → CrTe.

Vu l'absence des résultats théoriques et expérimentales antérieurs pour ces composés dans la phase NaCl, on constate que nos calculs sont prédictifs. L'extension de la DFT par l'ajout du terme d'Hubbard U , nous permet le traitement des électrons $3d$ localisés de nos composés. Les calculs GGA + U sont donnés dans les Tableaux IV.3 – IV.5.

Tableau IV.4: Les valeurs des calculs spin-polarisés en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE + U des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), c/a , et u), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée (B'), des énergies de cohésion E_c (en eV/atome) et de formation ΔH (en eV/atome) du composé CrSe dans les différentes phases: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8₁), et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

			a	c/a	u	B	B'	E_c	ΔH	
CrSe	CsCl	GGA	3.11			101	4.17	5.92	0.15	
		GGA + U ($U=4$ eV)	3.35			72	4.21	4.91	-1.09	
	NaCl	GGA	5.34			70	3.09	6.34	-0.26	
		GGA + U ($U=4$ eV)	5.42			72	4.60	5.26	-1.44	
	NiAs	GGA	3.77	1.621		42	4.06	6.35	-0.28	
		GGA + U ($U=4$ eV)	3.83	1.653		72	4.58	5.25	-1.43	
	Calc. [15]	GGA	3.76	1.616						
		Exp. [33, 34]	3.674	1.633						
	ZB	GGA	GGA	5.81			59	4.61	6.22	-0.15
			GGA + U ($U=2$ eV)	5.86			55	4.42	5.63	-1.81
			GGA + U ($U=4$ eV)	5.90			52	4.49	5.09	-1.27
		Calc. [15]	GGA	5.77						
			[18]	GGA	5.85					
			[19]	LSDA	5.80					
			[20]	GGA	5.833			59		
	WZ	[21]	FP-GGA	5.81			59		7.93	
		[21]	PP-GGA	5.80			59		6.38	
	WZ	GGA	GGA	4.11	1.641	0.3727	58	4.64	6.22	-0.14
			GGA + U ($U=2$ eV)	4.21	1.568	0.3838	54	4.54	5.66	-1.84
			GGA + U ($U=4$ eV)	4.25	1.568	0.3838	49	4.88	5.16	-1.34
[22]		GGA	4.122	1.646		62				

Une rapide inspection des Tableaux IV.3 – IV.5, nous permet de voir une expansion des paramètres de réseau et du volume en allant de la DFT à la GGA + U . Cette expansion est due à la nature du paramètre d'Hubbard U . Les valeurs du paramètre de réseau déterminées par l'approche GGA + U sont plus élevées comparés à celles obtenues dans l'approche GGA. En général, l'approche GGA + U surestime le paramètre de réseau par rapport à l'approximation GGA. Cette observation est cohérente avec d'autres études théoriques dans les différents systèmes [44, 45].

Tableau IV.5: Les valeurs des calculs spin-polarisés en utilisant GGA-PBE et GGA-PBE + U des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å), c/a , et u), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée (B'), des énergies de cohésion E_c (en eV/atome) et de formation ΔH (en eV/atome) du composé CrTe dans les différentes phases: NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), WZ (B4) et NiAs (B8₁), et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

			a	c/a	u	B	B'	E_c	ΔH		
CrTe	CsCl	GGA	3.52			57	3.39	5.63	0.29		
		GGA + U ($U=4$ eV)	3.60			53	4.47	4.54	-0.86		
	NaCl	GGA	5.73			59	3.21	5.95	-0.02		
		GGA + U ($U=4$ eV)	5.82			56	4.47	4.86	-1.19		
	Calc.	[23]	GGA	5.73			60				
		[23]	LSDA	5.53			71				
	NiAs	GGA	4.50	1.150		58	3.85	5.77	0.16		
		GGA + U ($U=4$ eV)	4.54	1.230		55	4.68	4.72	-1.05		
	Calc.	[14]	LSDA	4.00	1.557						
		[15]	GGA	4.13	1.526						
		[23]	GGA	4.12			46				
		[24]	GGA		1.542						
		[25]	LDA	3.86	1.559		46				
	Exp.	[35]		4.00	1.557						
		[26, 33]		4.00	1.564						
	ZB	Calc.	[36]				44				
			GGA	6.25			45	4.63	5.82	0.11	
			GGA + U ($U=2$ eV)	6.31			42	4.74	5.23	-1.56	
		Exp.	GGA + U ($U=4$ eV)	6.35			39	4.85	4.70	-1.02	
			[15]	GGA	6.24						
			[17]	GGA	6.292			46			
			[18]	GGA	6.29						
			[19]	LSDA	6.439						
[20]			GGA	6.292			46				
[23]			GGA	6.263			45		6.13		
[23]			LDA	6.088			58				
[29]			GGA	6.27			45		6.53		
[29]	LDA	6.09			53		7.75				
WZ	Exp.	[37]	6.21								
		GGA	4.43	1.633	0.3754	44	4.85	5.82	0.12		
	Calc.	GGA + U ($U=2$ eV)	4.48	1.617	0.3746	41	4.72	5.23	-1.55		
		GGA + U ($U=4$ eV)	4.51	1.617	0.3746	39	4.69	4.69	-1.01		
		[22]	GGA	4.458	1.623		42				

Dans cette étude, l'énergie de formation des trois composés CrS, CrSe et CrTe, a été déterminé pour évaluer la formation de ces composés. L'énergie de formation est définie par l'équation suivante [107, 108]:

$$\Delta H^{\text{CrX}} = E^{\text{CrX}} - E^{\text{Cr}} - E^{\text{X}}$$

où E^{CrX} est l'énergie totale des composés CrX ($X = \text{S, Se, Te}$) calculée à l'équilibre. Les énergies E^{Cr} et E^{X} sont les valeurs du potentiel chimique. Notez que nous avons adopté la phase *bcc* ($Im-3m$) pour Cr, la phase orthorhombique ($Fddd$) pour S, et la phase hexagonale ($P3_121$) pour Se et Te dans les calculs de potentiel chimique.

Le calcul des énergies de formation effectué pour les trois composés ont été présentés dans les Tableaux IV.3 – IV.5. En général, une valeur négative de l'énergie de formation indique la stabilité des composés CrX. L'énergie de formation négative implique que nos composés sont susceptibles d'être fabriqués expérimentalement.

Nous avons remarqué que les valeurs des énergies de formation calculées par GGA et GGA + U des composés CrX (X=S, Se, Te) dans les trois phases NaCl, ZB, et WZ sont négatives, à l'exception du composé CrTe dans les deux phases ZB et WZ dans l'approche GGA. Ceci indique que ces composés CrX (où X = S et Se) sont réalisables, et leur énergie de formation est exothermique.

Nous avons également calculé l'énergie de cohésion de nos composés, qui est la différence entre l'énergie totale par atome des composés CrX et les énergies totales des atomes isolés. L'énergie de cohésion des composés CrX (X = S, Se et Te) a été calculée en utilisant la relation suivante [107, 108]:

$$E_{coh} = E^{Cr} + E^X - E^{CrX}$$

où E^{CrX} est l'énergie totale des composés CrX (X = S, Se et Te) à l'équilibre, E^{Cr} et E^X sont les énergies totales des atomes isolés. L'énergie cohésion est l'énergie nécessaire pour briser le cristal en atomes isolés, ce qui est un indicateur de la force de la liaison.

L'énergie totale des différents composés et des atomes isolés a été minimisée en utilisant des calculs spin-polarisés. Les valeurs calculées des énergies de cohésion sont compilées dans les Tableaux IV.3 – IV.5.

En outre, les valeurs de l'énergie de cohésion estimées pour les composés CrX (X = S, Se et Te) dans les trois phases NaCl, ZB et WZ sont positives et sont comprises entre 4.69 eV/atome et 5.88 eV/atome en utilisant l'approche GGA + U (avec $U = 4$ eV). Les valeurs de l'énergie cohésion élevées sont indicatives de la force de la liaison dans ces composés CrX dans les différentes phases. D'après les Tableaux IV.3 – IV.5, nos résultats calculés sont en bon accord avec d'autres études théoriques de Hazrati *et al.* [21], Liu *et al.* [23] et Ahmadian *et al.* [29] pour certains composés étudiés.

IV. Les propriétés magnétiques des composés CrX (X= S, Se et Te)

Nous avons calculés les valeurs du moment magnétique total (μ_{tot}) et partiel (μ_{Cr}) pour les composés CrS, CrSe et CrTe dans les différentes phases CsCl, ZB, NiAs, WZ, et la phase NaCl qui représente la phase la plus stable.

D'après le Tableaux IV.6, les valeurs du moment magnétique total du composé CrS dans la phase NaCl sont de l'ordre de $3.80 \mu_B$ et $3.87 \mu_B$, en utilisant GGA et mBJ-GGA, respectivement. Cependant en utilisant les deux approches GGA + U et mBJ-GGA + U , le moment magnétique totale présente une valeur entière de $4 \mu_B$.

Tableau IV.6: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_{Cr} (en μ_B /atome) pour le composé CrS dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8₁), et WZ (B4) en utilisant GGA-PBE, GGA-PBE + U , mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U , et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

CrS			μ_{Total}	μ_{Cr}	
CsCl		GGA	0.479	0.463	
		mBJ-GGA	1.18	1.18	
		GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.72	
		mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.84	
NaCl		GGA	3.80	3.21	
		mBJ-GGA	3.87	3.34	
		GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.49	
		mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.57	
NiAs		GGA	3.1	2.70	
		mBJ-GGA	3.065	2.74	
		GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.50	
		mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.59	
ZB	Calc.	[14]	LSDA	2.73	
		[14]	GGA	3.39	
		[14]	LSDA	3.06	
		[14]	SPR-KKR	2.72	
		[26]	ASW	2.84	
		GGA	4	3.29	
		mBJ-GGA	4	3.40	
		GGA + U ($U=2$ eV)	4	3.39	
		GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.48	
		mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.58	
WZ	Calc.	[16]	PW GGA	4	
		[17]	GGA	4	
		[18]	GGA	3.99	3.58
		[19]	LSDA	4	
		[22]	GGA	4	
	[27]	LSDA	4		
	GGA	4	3.29		
	mBJ-GGA	4	3.40		
	GGA + U ($U=2$ eV)	4	3.39		
	GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.47		
	mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.53		

D'après le Tableaux IV.7, la valeur du moment magnétique total du composé CrSe dans la phase NaCl est de l'ordre de $3.94 \mu_B$ en utilisant GGA. Cette valeur du moment magnétique devient entière est égale à $4 \mu_B$ en utilisant les approximations mBJ-GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

Tableau IV.7: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_{Cr} (en μ_B /atome) pour le composé CrSe dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8₁), et WZ (B4) en utilisant GGA-PBE, GGA-PBE + U , mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U , et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

CrSe			μ_{Total}	μ_{Cr}	
CsCl			GGA	2.07	1.93
			mBJ-GGA	3.73	3.34
			GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.64
			mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.78
NaCl			GGA	3.98	3.36
			mBJ-GGA	4	3.47
			GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.54
			mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.66
NiAs			GGA	3.86	3.28
			mBJ-GGA	3.96	3.44
			GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.54
			mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.63
	Calc.	[14]	GGA	3.64	
		[14]	LSDA	3.39	
		[14]	SPR-KKR	3.25	
		[26]	ASW	3.4	
	Exp.	[33] [34]		3.35	
	ZB			GGA	4
			mBJ-GGA	4	3.44
			GGA + U ($U=2$ eV)	4	3.44
			GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.53
			mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.63
Calc.		[18]	GGA	4.02	3.64
		[21]	FP-GGA	4	
		[21]	PP-GGA	4	
WZ			LSDA	4	
			GGA	4	3.34
			mBJ-GGA	4	3.45
			GGA + U ($U=2$ eV)	4	3.68
			GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.78
			mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.65
		[22]	GGA	4	

D'après le Tableaux IV.8, la valeur du moment magnétique total du composé CrTe dans la phase NaCl reste constante est égale à est $4 \mu_B$ en utilisant les différentes approches GGA, mBJ-GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

Tableau IV.8: Les valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B / molécule) et par atome μ_{Cr} (en μ_B /atome) pour le composé CrTe dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8₁), et WZ (B4) en utilisant GGA-PBE, GGA-PBE + U , mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U , et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

CrTe				μ_{Total}	μ_{Cr}
CsCl			GGA	3.87	3.36
			mBJ-GGA	3.93	3.54
			GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.68
			mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.82
NaCl			GGA	4	3.38
			mBJ-GGA	4	3.48
			GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.57
			mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.66
	Calc.	[23]	GGA	4	
		[23]	LSDA	3.986	
NiAs			GGA	3.4	2.97
			mBJ-GGA	3.45	3.11
			GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.60
			mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.72
	Calc.	[14]	LSDA	3.49	
		[14]	GGA	3.42	
		[14]	LSDA	3.19	
		[14]	SPR-KKR	3.44	
		[23]	GGA	3.904	
		[23]	LDA	3.825	
		[26]	ASW	3.44	
ZB			GGA	4	3.36
			mBJ-GGA	4	3.47
			GGA + U ($U=2$ eV)	4	3.48
			GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.57
			mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.68
	Calc.	[17]	GGA	4	
		[18]	GGA	4.04	3.65
		[19]	LSDA	4	
		[22]	GGA	4	
		[23]	GGA	4	
		[23]	LSDA	4	
		[27]	LSDA	4	
WZ			GGA	4	3.36
			mBJ-GGA	4	3.47
			GGA + U ($U=2$ eV)	4	3.48
			GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.58
			mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	4	3.46
		[22]	GGA	4	

Comme il est montré dans les Tableaux IV.6 – IV.8, les résultats de notre étude ne peuvent être confrontés à d'autres études théoriques pour manque de valeurs dans la phase NaCl, sauf pour le composé CrTe où nous avons trouvé une seule référence [23].

Il faut noter que la correction d'Hubbard U sur les deux approches GGA et mBJ-GGA génère une valeur entière du moment magnétique total de tous les composés CrX considérés. Nous avons aussi trouvé que le moment magnétique total dans chaque composé CrX est attribué à l'atome de chrome.

Dans cette étude, nous avons également calculé les moments magnétiques des composés CrX dans les phases CsCl et NiAs. Dans les Tableaux IV.6 – IV.8, nous pouvons voir que le moment magnétique total calculé par GGA + $U \approx 4 \mu_B$ dans la plupart des phases. En utilisant GGA, les deux composés CrS et CrSe sont trouvés non-magnétiques dans les trois phases CsCl, NaCl et NiAs et le composé CrTe non-magnétique dans deux phases CsCl et NiAs. Cependant, avec GGA + U , les trois composés génèrent une valeur entière du moment magnétique totale égale à $4 \mu_B$, même pour les phases qui ont été trouvées non magnétiques.

Les approximations GGA + U et mBJ-GGA + U ont donné une meilleure description des propriétés magnétiques, et par conséquent de meilleures valeurs du moment magnétique. L'effet de ces deux approximations sur les moments magnétiques est remarquable. Nous observons également à partir des les Tableaux IV.6 – IV.8, que nos résultats sont en bon accord avec d'autres études théoriques [14, 17-19, 23, 26, 33, 34] en particulier ceux calculés par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

Dans les Tableaux IV.6 – IV.8, les moments magnétiques (μ_{tot}) et partiels (μ_{Cr}) pour les composés CrS, CrSe et CrTe dans les deux phases ZB et WZ ont été rapportés et comparés à d'autres résultats théoriques disponibles en utilisant les approches GGA, mBJ-GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U . Comme mentionné ci-dessus, le moment magnétique total pour les composés CrX est de $4 \mu_B$ dans les deux phases ZB et WZ. Comme le montre les Tableaux IV.6 – IV.8, les résultats de notre étude sont généralement en bon accord avec d'autres études théoriques rapportées dans les phases ZB [16-19, 21-23, 27] et WZ [22]. Nous avons trouvé que l'utilisation de la valeur du paramètre d'Hubbard $U = 2$ eV par rapport à $U = 4$ eV n'entraîne pas de changement radical de la structure électronique et magnétique des composés CrX dans les deux phases ZB et WZ, où ils conservent leur caractère demi-métallique.

Fig. IV.5 montre la variation du moment magnétique total μ_{tot} et par atome μ_{Cr} de l'atome Cr en fonction de la longueur de la liaison des composés CrS, CrSe, et CrTe dans la phase ZB, en utilisant deux approximations GGA et GGA + U . Les lignes verticales en pointillées dans la Fig. 5 indiquent les valeurs de la longueur de la liaison à l'équilibre dans la phase ZB. Nous avons trouvé les valeurs

calculées par GGA (GGA + U) de 2.39 Å (2.425 Å), 2.517 Å (2.55 Å) et 2.79 Å (2.75 Å) pour les composés CrS, CrSe et CrTe, respectivement.

A l'équilibre, nous avons trouvé que les trois composés CrX sont magnétiques avec un moment magnétique total de $4 \mu_B$. L'amplitude du moment magnétique augmente avec l'augmentation des longueurs de liaison. Ceci est attribué à la diminution de l'hybridation entre les orbitales 3d des cations Cr et les orbitales s et p des atomes S, Se, and Te. Nous avons constaté qu'au dessus de longueur de la liaison d'équilibre, qui est un point critique, la valeur du moment magnétique total reste constante et égale à $4 \mu_B$ tandis que la valeur du moment magnétique local de l'atome Cr augmente. Un état demi-métallique (DM) est observé pour les trois composés à la longueur de la liaison d'équilibre en utilisant GGA et GGA+ U dans la phase ZB.

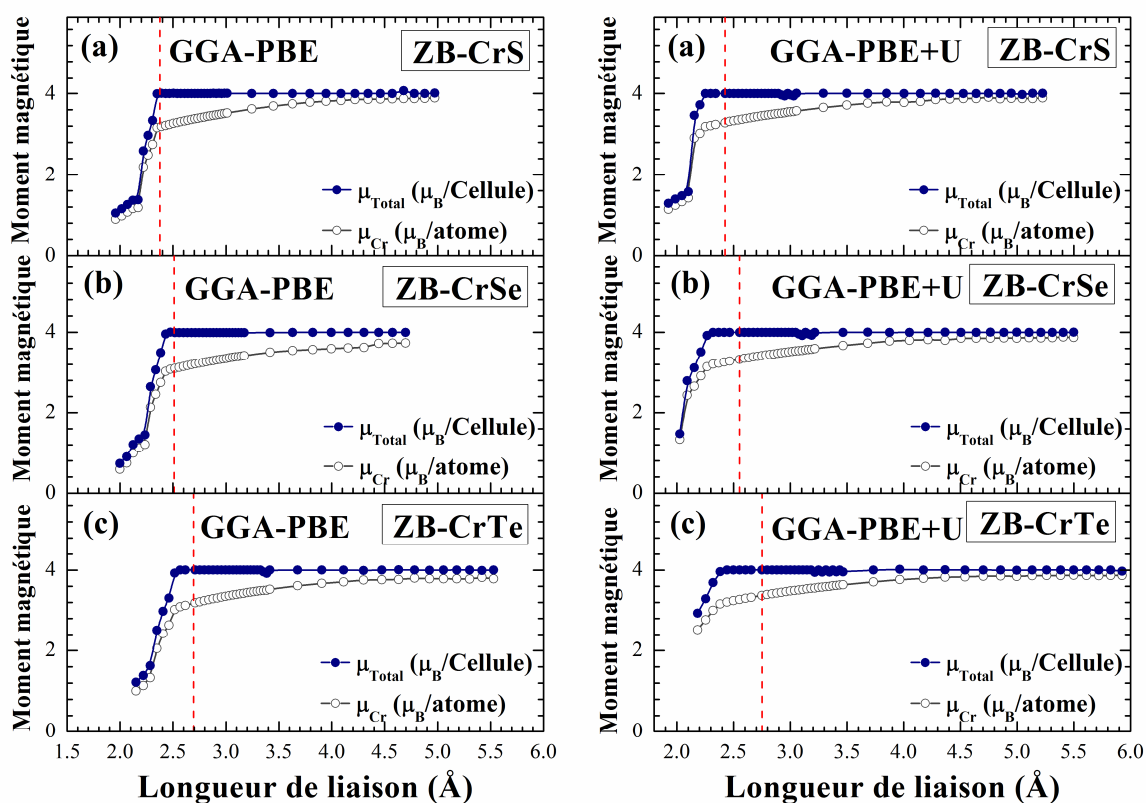


Fig. IV.5 : La variation du moment magnétique total μ_{tot} et par atome μ_{Cr} de l'atome Cr en fonction de la longueur de la liaison des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase ZB en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U ($U = 4$ eV) (panneau de droite). La ligne verticale (trait tiré) indique la longueur de liaison à l'équilibre.

Les composés CrS, CrSe et CrTe dans les phases ZB et WZ ont une valeur entière du moment magnétique total dans l'approche GGA + U (où $U = 2$ eV et 4 eV). Les détails sur le caractère électronique seront développés plus loin dans les sections suivantes. Les valeurs du moment magnétique des composés CrS, CrSe et CrTe diminuent avec la diminution de la longueur des

liaisons. En dessous d'une valeur critique de la longueur de la liaison, le caractère demi-métallique (DM) est perdu avec une diminution rapide du moment magnétique total jusqu'à une valeur nulle.

V. La structure de bande électronique des composés CrX (X= S, Se et Te)

La structure électronique des éléments magnétiques, tels que le chrome, le cobalt, le fer et le nickel qui sont des métaux ferromagnétiques, portant les électrons des spins majoritaires est plus basse en énergie que celle des spins minoritaires. La conséquence est qu'au niveau de Fermi E_F de ces matériaux, il existe une différence de population entre les spins majoritaires et les spins minoritaires [109]. La figure IV.6 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. [12]). 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, semiconducteurs, métalliques et semi-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.6.a). Ces bandes sont séparées par un large gap pour les isolants et un petit gap pour les semiconducteurs (Fig. IV.6.b).

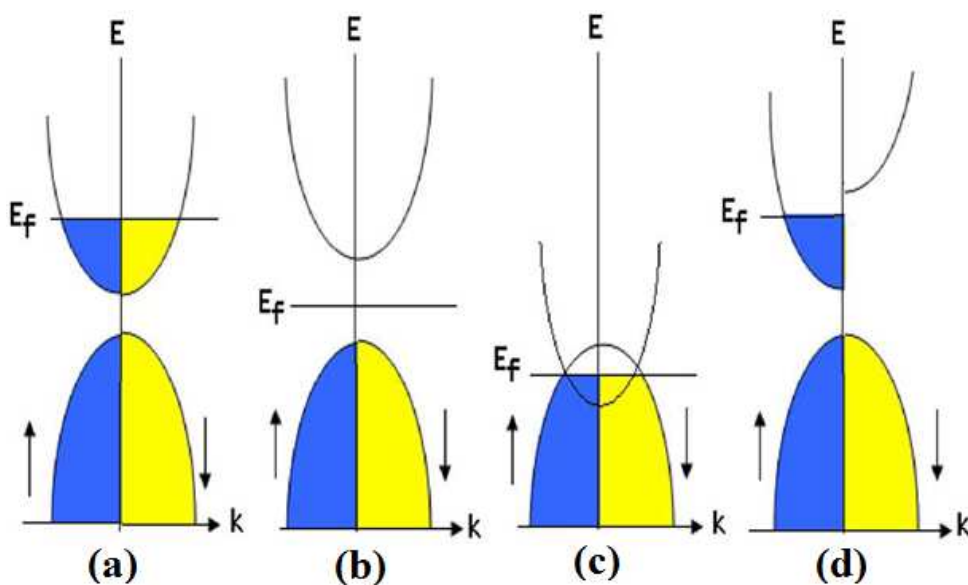


Fig. IV.6: Diagrammes de bandes d'énergie pour (a) un métal, (b) un semi-conducteur, (c) un semi-métal et (d) un demi-métal. (X. L. Wang (2008), Réf. [12]).

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.6.c). Les matériaux demi-métalliques ont été introduits pour la première fois par Groot et ses collaborateurs en 1983 [4]. Ils présentent une nouvelle classe de matériaux, qui sont métalliques pour une direction de spin et semiconducteurs pour l'autre direction (Fig. IV.6.d), par contre les demi-semi-conducteurs ont été prédits par Wang et ses collaborateurs en 2008 [12]. Un demi-semiconducteur (DSC) montre des caractéristiques semiconductrices ayant une polarisation de spins totale dans les deux directions de spins majoritaires et minoritaires. Si les bords de bandes de conduction et de valence se touchent au niveau de Fermi, cela représente comparativement une nouvelle classe de matériaux, à savoir, les demi semi-conducteurs sans gaps (semiconducteurs gapless).

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 phases NaCl, ZB et WZ, sont illustrées dans la Fig. IV.7. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de hautes symétries ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points.

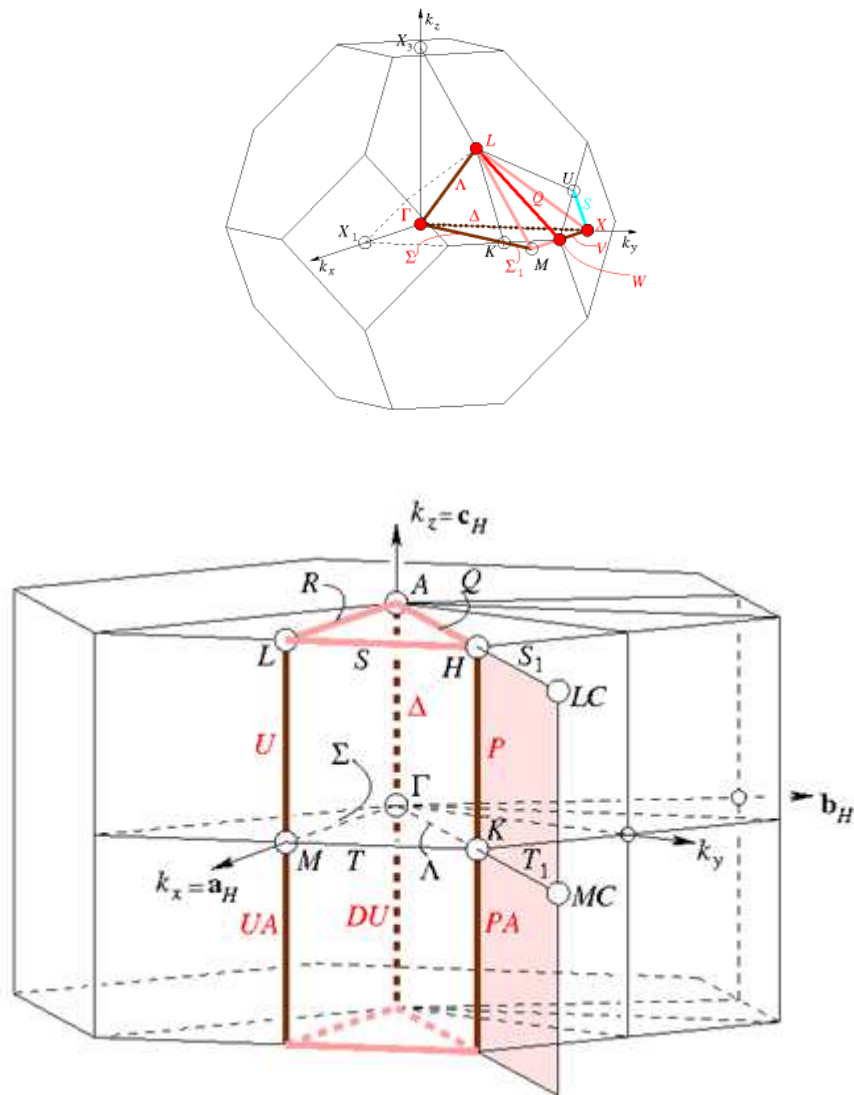


Fig. IV.7 : Les zones de Brillouin (BZ) utilisées dans notre calcul de structures de bandes pour les phases NaCl, ZB (ci-dessus) et WZ (ci-dessous).

V.1. La structure de bande des composés CrX (X= S, Se et Te) dans la phase NaCl

Dans une première étape de notre étude, nous avons calculé les structures de bandes des trois composés CrX (X = S, Se et Te) dans la phase NaCl en utilisant quatre types d'approximations, à savoir GGA-PBE, GGA-PBE + U , mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U .

Les structures de bandes spin-polarisées des composés CrS, CrSe et CrTe calculées dans la phase NaCl pour les deux directions des spins majoritaires et minoritaires en utilisant l'approximation GGA sont illustrées sur la figure IV.8. En utilisant GGA, la figure IV.8 indique que les bandes de valence et de conduction des composés CrS et CrSe se chevauchent considérablement, et il n'y a pas de gap au niveau de Fermi dans les deux configurations des spins majoritaires et minoritaires, ce qui indique du caractère métallique de ces deux composés. Cependant, la structure de bande du composé CrTe montre un gap dans la configuration des spins minoritaires, et l'absence de gap dans la configuration de spins majoritaires, ce qui conduit à l'apparition de la nature demi-métallique de ce composé dans la phase NaCl.

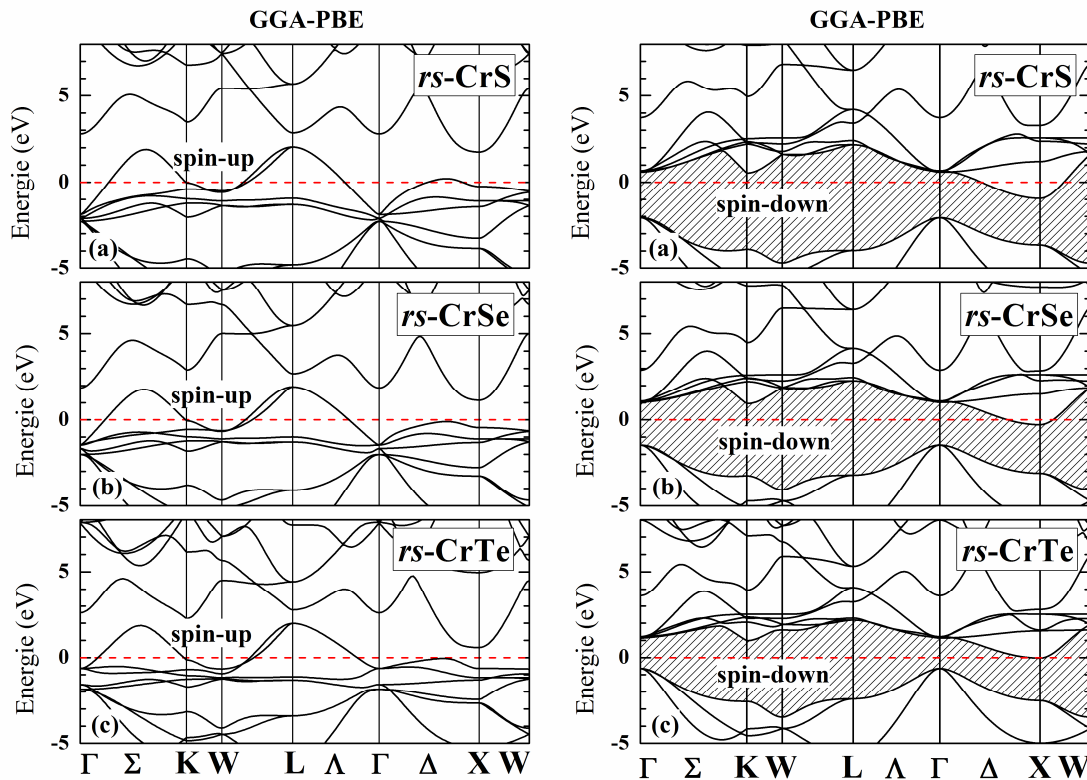


Fig. IV.8 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant GGA-PBE pour les deux directions de spins majoritaires (côté gauche) et minoritaire (côté droit). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Les structures de bandes spin-polarisées des composés CrS, CrSe et CrTe calculées dans la phase NaCl pour les deux directions des spins majoritaires et minoritaires en utilisant l'approximation mBJ-GGA sont illustrées sur la figure IV.9. D'après la figure IV.9, il faut noter que la structure de bande ne présente aucun gap pour le composé CrS dans la structure NaCl, puisque les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement dans les deux configurations de polarisation des spins majoritaires et minoritaires, ce qui atteste du caractère métallique de ce composé dans cette phase.

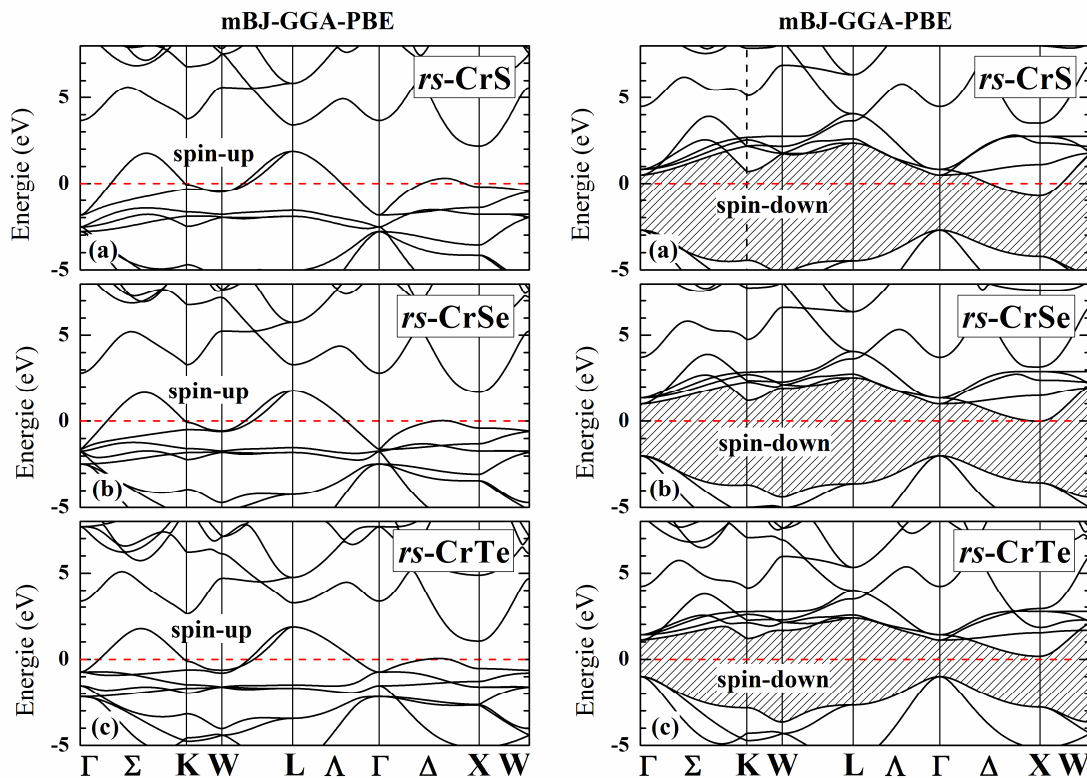


Fig. IV.9 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant mBJ-GGA-PBE pour les deux directions de spins majoritaires (côté gauche) et minoritaire (côté droit). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

En utilisant mBJ-GGA, la nature du composé CrSe a légèrement changé. La Fig. IV.9 indique que la structure de bande du composé CrSe est demi-métallique avec une présence de gap dans la direction des spins minoritaires.

Les structures de bandes spin-polarisées des composés CrS, CrSe et CrTe calculées par l'approximation GGA + U dans la phase NaCl pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires sont illustrées sur la figure IV.10. Nous avons remarqué que les structures de bandes des composés CrX ($X=S, Se, Te$) dans la phase NaCl ont été considérablement corrigées avec l'utilisation de l'approximation GGA + U , comme il est indiqué sur la figure IV.10. D'après la figure IV.10, les structures de bandes calculées pour les trois composés CrS, CrSe et CrTe en utilisant l'approximation GGA + U dans la phase NaCl présentent un gap indirect dans la direction de polarisation des spins minoritaires. Par contre dans le cas de polarisation des spins majoritaires les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement au niveau de Fermi. Ce résultat confirme le caractère demi-métallique de ces composés dans cette phase.

A partir de la figure IV.10, on remarque que la bande de valence proche du niveau de Fermi représente les états S 3*p*, Se 4*p*, Te 5*p* pour les trois composés CrS, CrSe, et CrTe, respectivement, tandis que les bandes de valence au niveau de Fermi représentent les états Cr 3*d* pour les trois composés.

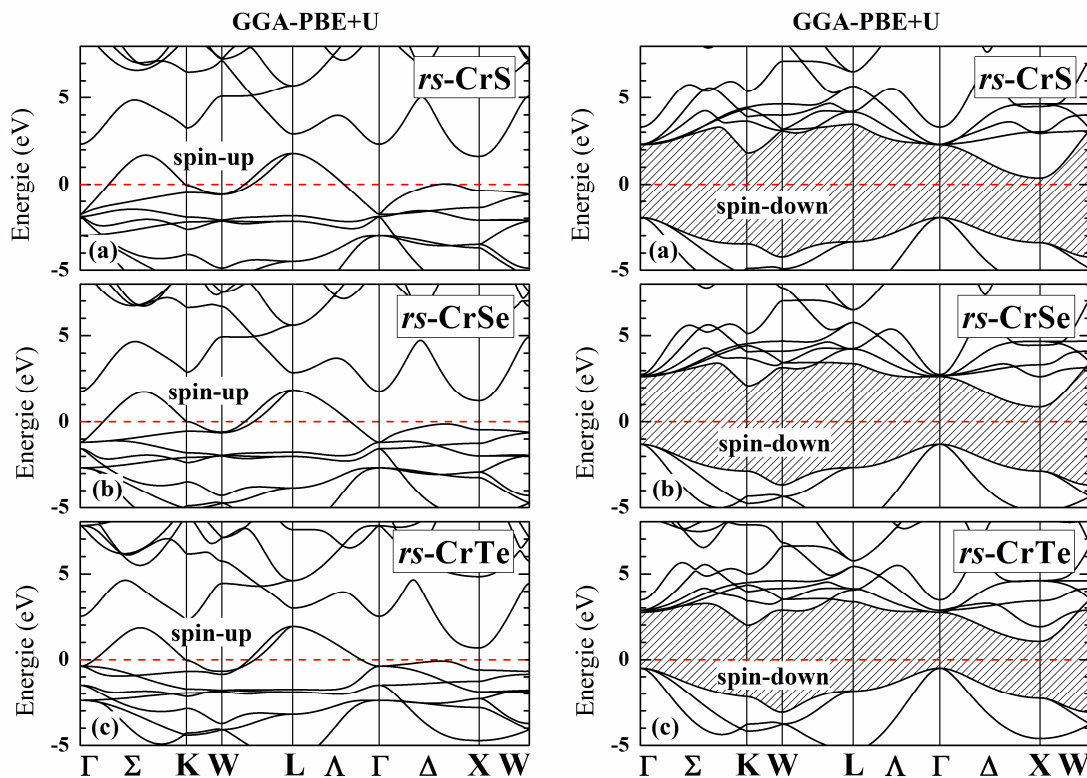


Fig. IV.10 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant GGA-PBE + U pour les deux directions de spins majoritaires (côté gauche) et minoritaire (côté droit). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Les structures de bandes spin-polarisées des composés CrS, CrSe et CrTe calculées par l'approximation mBJ-GGA + U dans la phase NaCl pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires sont illustrées sur la figure IV.11. Nous avons remarqué que les structures de bandes des composés CrX (X=S, Se, Te) dans la phase NaCl ont été considérablement modifiées avec l'utilisation de l'approximation GGA + U comme il est indiqué sur la figure IV.11.

D'après la figure IV.11, les structures de bandes calculées pour les trois composés CrS, CrSe et CrTe en utilisant l'approximation mBJ-GGA + U dans la phase NaCl présentent un gap indirect dans la direction de polarisation des spins minoritaires. Par contre dans le cas de polarisation des spins majoritaires les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement au niveau de Fermi. Ce résultat confirme le caractère demi-métallique de ces composés dans cette phase. A partir de la figure IV.11, nous avons aussi remarqué que la bande de valence proche du niveau de Fermi représente les états p des anions (S, Se, et Te) pour les trois composés CrS, CrSe, et CrTe, tandis que les bandes de valence au niveau de Fermi représentent les états $3d$ de l'atome de chrome pour les trois composés.

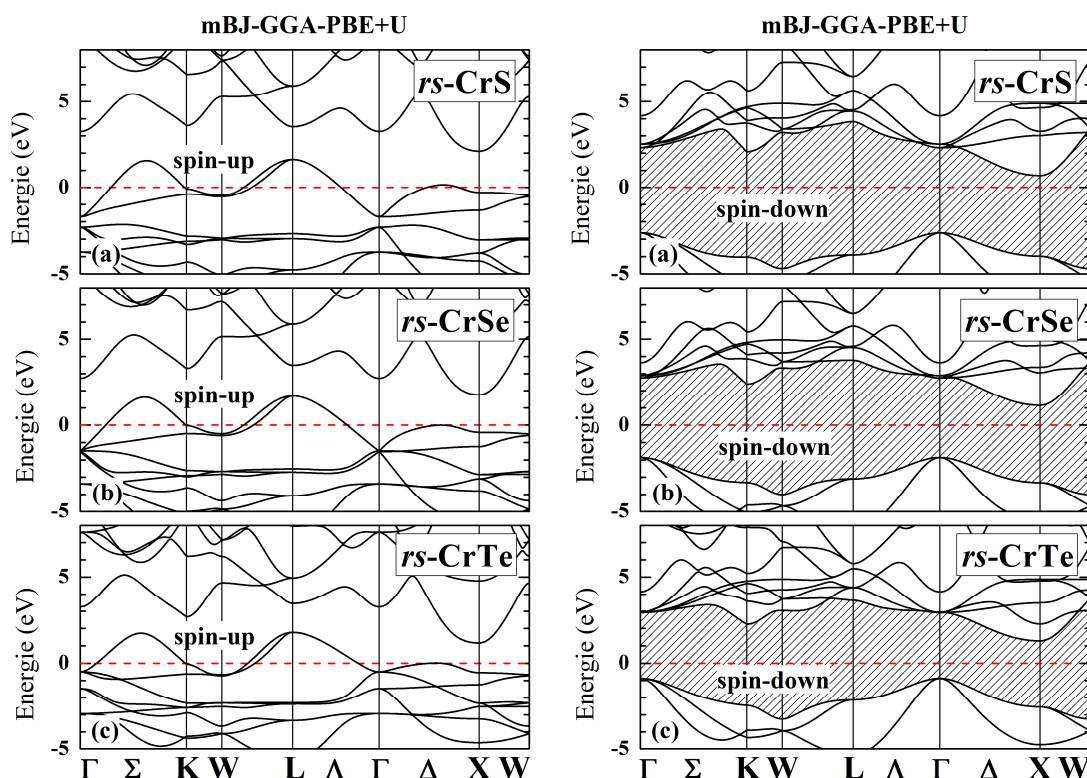


Fig. IV.11 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant mBJ-GGA-PBE + U pour les deux directions de spins majoritaires (côté gauche) et minoritaire (côté droit). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Dans le Tableau IV.9, nous avons reporté les valeurs du gap demi-métallique et du gap fondamental obtenues à partir des structures de bandes des trois composés CrS, CrSe, et CrTe calculées dans la phase NaCl dans la direction des spins minoritaires, en utilisant les quatre approximations GGA-PBE, GGA-PBE + U , mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U , et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles. Le gap DM présenté dans le Tableau IV.9 a été déterminé comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence des états de spin majoritaires par rapport au niveau de Fermi [110].

Tableau IV.9: Les valeurs du gap demi-métallique (gap DM ou spin flip gap) et du gap fondamental (E_g) des composés CrX (X=S, Se, Te) dans la phase NaCl obtenues de la structure de bande à spins minoritaires en utilisant GGA-PBE, GGA-PBE + U , mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U , et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

		E_g (spin ↓)	E_g^{DM}	
CrS	GGA	Métal		
	mBJ- GGA	Métal		
	GGA + U ($U=4$ eV)	2.32	0.37	
	mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	3.33	0.69	
CrSe	GGA	Métal		
	mBJ- GGA	2.00	0.02	
	GGA + U ($U=4$ eV)	2.16	0.86	
	mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	3.01	1.15	
CrTe	GGA	0.61	0.03	
	mBJ- GGA	1.16	0.18	
	GGA + U ($U=4$ eV)	1.55	0.50	
	mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	2.15	0.87	
Calc.	[23]	GGA	0.76	0.028

Nous notons à partir des les Tableaux IV.9, IV.10, IV.11 que le gap DM suit un ordre croissant allant de CrS → CrSe → CrTe contrairement à gap fondamental (E_g) qui suit un ordre décroissant.

La variation de gap demi-métallique (DM) en fonction du volume en utilisant GGA + U et mBJ-GGA + U des trois composés CrX (X = S, Se, et Te) dans la phase NaCl est présentée dans la figure IV.12. Nous avons observé qu'en utilisant les deux approximations GGA + U et mBJ-GGA + U , le gap DM des composés CrS, CrSe et CrTe dans la phase NaCl décroît avec la diminution du volume jusqu'à atteindre une valeur nulle.

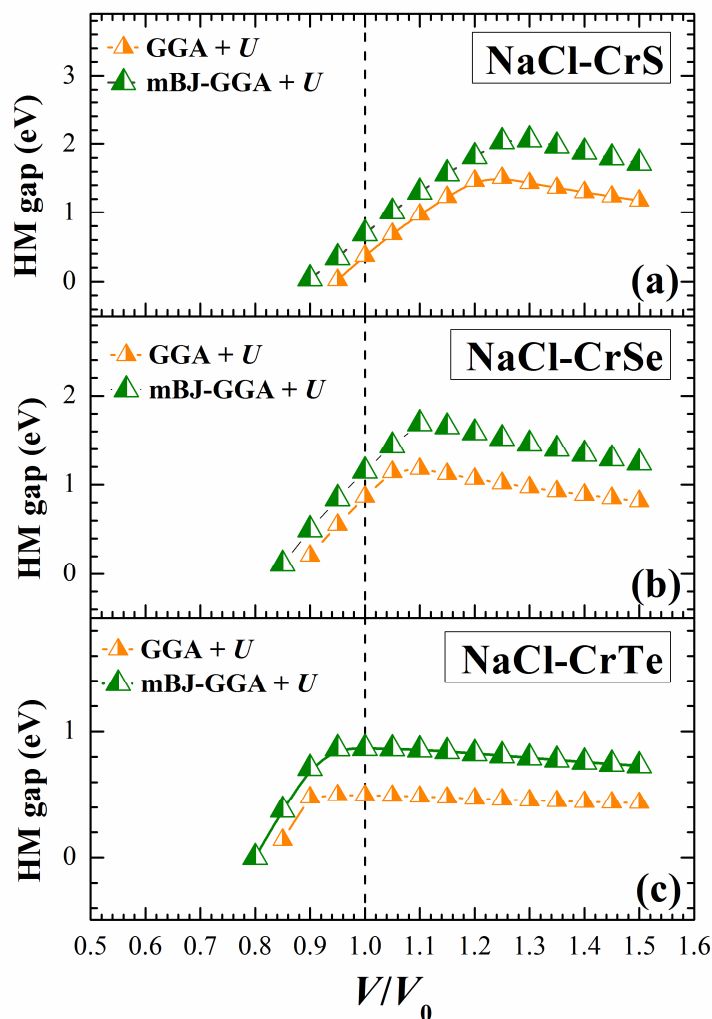


Fig. IV.12 : Variation du gap demi-métallique (DM) en fonction du rapport des volumes V/V_0 (V_0 : Volume d'équilibre) des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant GGA + U ($U = 4$ eV) et mBJ-GGA + U ($U = 4$ eV). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

V.2. La structure de bande des composés CrX (X= S, Se et Te) dans les phases ZB et WZ

Les structures de bande électroniques des composés CrX (X=S, Se, Te) obtenues à l'aide des calculs spin-polarisés en utilisant l'approche GGA + U ont été présentées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin pour les deux phases ZB et WZ dans les figures IV.13 et IV.14, respectivement.

D'après les figures IV.13 et IV.14, les structures de bandes calculées pour les trois composés CrS, CrSe et CrTe en utilisant l'approximation GGA + U dans les deux phases ZB et WZ présentent un gap indirect dans la direction de polarisation des spins minoritaires. Par contre dans le cas de polarisation des spins majoritaires les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement au niveau de Fermi. Ce résultat confirme le caractère demi-métallique de ces composés dans ces deux phases. Ceci indique que les trois composés CrX (X=S, Se, Te) dans les deux phases ZB et WZ sont des composés ferromagnétiques demi-métalliques et possèdent de grandes gaps DM.

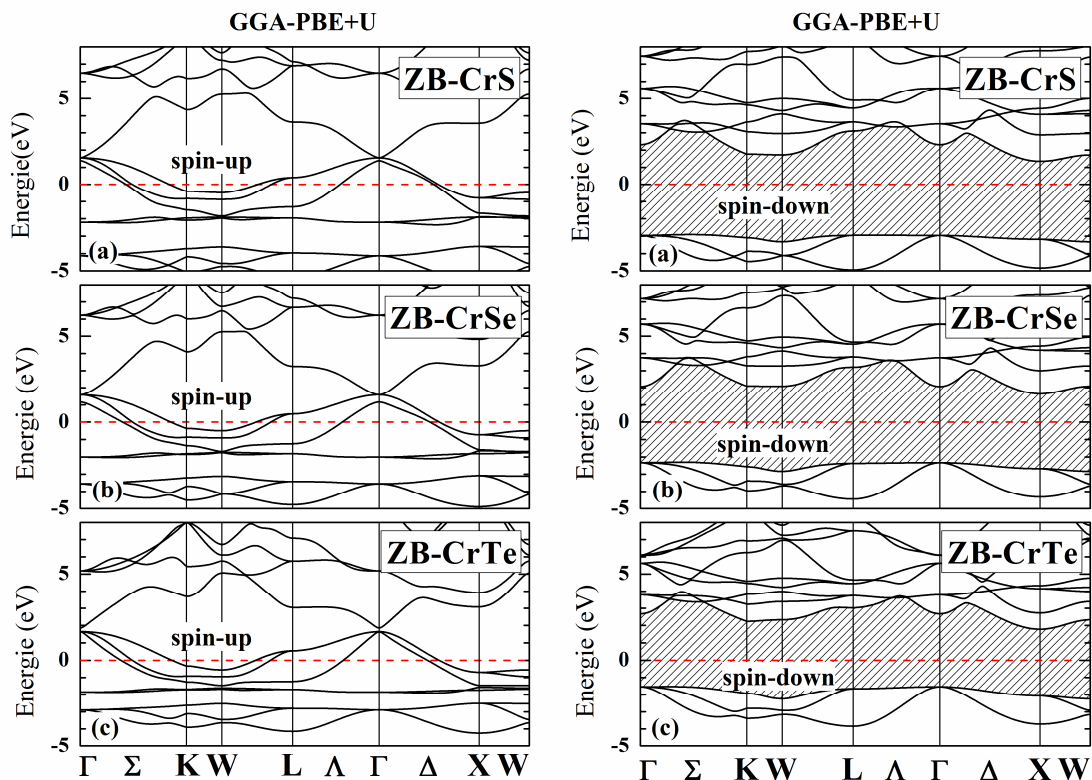


Fig. IV.13 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase ZB calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et l'approximation GGA + U ($U = 4$ eV) pour les deux directions de spins majoritaires (panneau de gauche) et minoritaires (panneau de droite). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

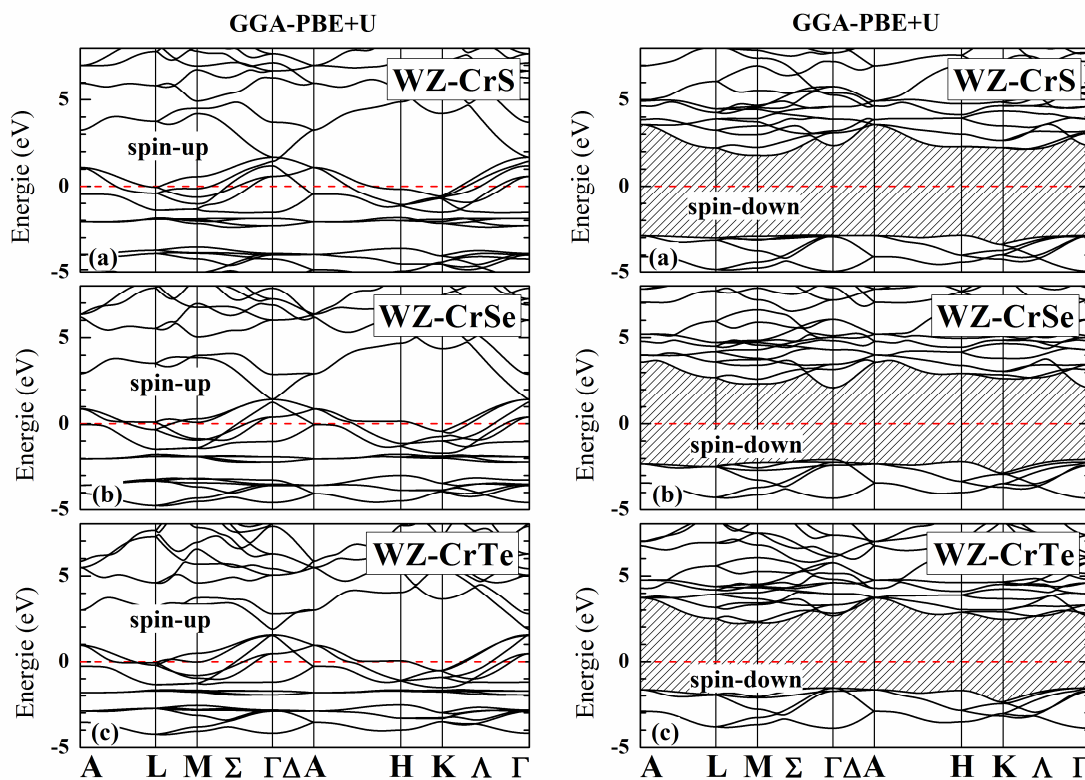


Fig. IV.14 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase WZ calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et l'approximation GGA + U ($U = 4$ eV) pour les deux directions de spins majoritaires (panneau de gauche) et minoritaires (panneau de droite). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Les structures de bande électroniques des composés CrX (X=S, Se, Te) obtenues à l'aide des calculs spin-polarisés en utilisant l'approche mBJ-GGA + U ont été présentées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin pour la phase ZB dans la figure IV.15.

D'après la figure IV.15, les structures de bandes calculées pour les trois composés CrS, CrSe et CrTe en utilisant l'approximation mBJ-GGA + U dans la phase ZB présentent un gap indirect dans la direction de polarisation des spins minoritaires. Par contre dans le cas de polarisation des spins majoritaires les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement au niveau de Fermi. Ce résultat confirme le caractère demi-métallique de ces composés dans cette phase. En utilisant l'approche mBJ-GGA + U , les structures de bandes des composés CrX dans la phase ZB présente un large gap DM dans la configuration des spins minoritaires.

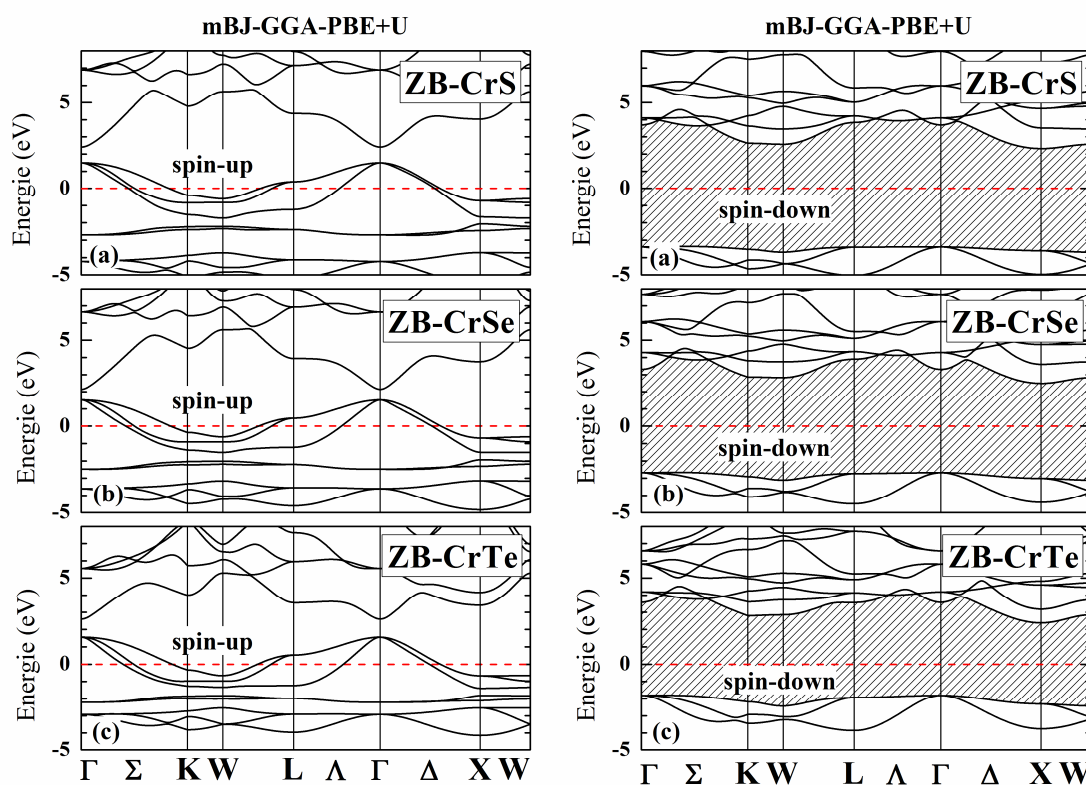


Fig. IV.15 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase ZB calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et l'approximation mBJ-GGA + U ($U = 4$ eV) pour les deux directions de spins majoritaires (panneau de gauche) et minoritaires (panneau de droite). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Les structures de bande électroniques des composés CrX (X=S, Se, Te) obtenues à l'aide des calculs spin-polarisés en utilisant l'approche mBJ-GGA + U ont été présentées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin pour la phase WZ dans la figure IV.16.

D'après la figure IV.16, la structure de bande calculée pour le composé CrS en utilisant l'approximation mBJ-GGA + U dans la phase WZ présente un gap indirect dans la direction de polarisation des spins minoritaires. Par contre dans le cas de polarisation des spins majoritaires les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement au niveau de Fermi. Ce résultat confirme le caractère demi-métallique de ce composé dans cette phase. Par contre, pour les deux composés CrSe et CrTe, nous avons observé à partir de la figure IV.16 que les bandes de valence et de conduction autour du niveau de Fermi sont entièrement spin polarisées dans les deux directions de spins majoritaires et minoritaires. Comme mentionné ci-dessus, l'approche GGA + U montre que les trois composés CrS, CrSe et CrTe sont des demi-métaux (DM) dans la phase WZ. Cependant, dans l'approche mBJ-GGA + U nous avons trouvé que le composé CrS reste demi-métallique (DM), mais les deux autres composés CrSe et CrTe sont des demi-semiconducteurs (DSC).

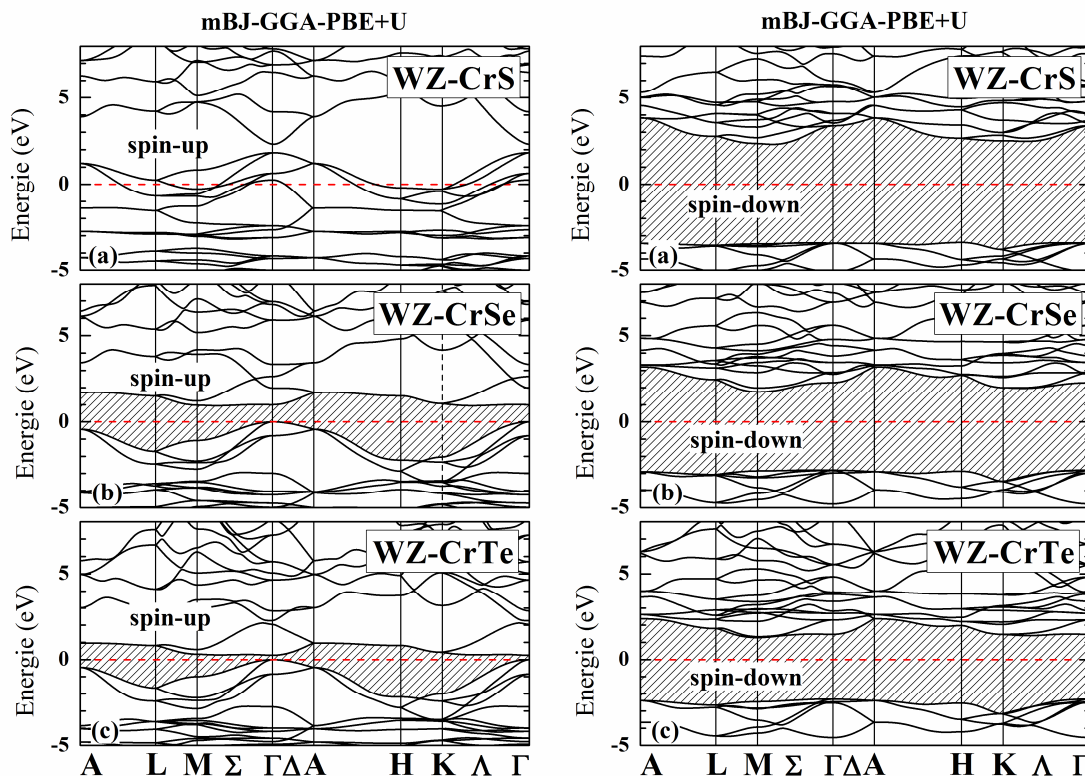


Fig. IV.16 : Calcul spin-polarisé (SP) des structures de bandes des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase WZ calculées en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre, et l'approximation mBJ-GGA + U ($U = 4$ eV) pour les deux directions de spins majoritaires (panneau de gauche) et minoritaires (panneau de droite). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

Dans le Tableau IV.10, nous avons reporté les valeurs du gap demi-métallique et du gap fondamental obtenues à partir des structures de bandes des trois composés CrS, CrSe, et CrTe calculées dans la phase ZB dans la direction des spins minoritaires, en utilisant les quatre approximations GGA-PBE, GGA-PBE + U , mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U , et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles. Les gaps DM calculés en utilisant GGA + U pour CrS, CrSe et CrTe dans la phase ZB sont de 1.35 eV, 1.65 eV et 1.52 eV, respectivement. Les valeurs du gap DM des trois composés CrS, CrSe et CrTe calculés dans la phase ZB en utilisant l'approche mBJ-GGA + U sont de 2.32 eV, 2.49 eV et 1.80 eV, respectivement.

Tableau IV.10: Les valeurs du gap demi-métallique (gap DM ou spin flip gap) et du gap fondamental (E_g) des composés CrX (X=S, Se, Te) dans la phase ZB obtenues des structures de bande dans la direction des spins minoritaires en utilisant GGA-PBE, GGA-PBE + U , mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U , et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

			E_g (spin ↓)	E_g^{DM}
CrS	GGA		3.76	0.21
	mBJ- GGA		4.96	1.01
	GGA + U ($U=2$ eV)		4.03	0.83
	GGA + U ($U=4$ eV)		4.26	1.35
	mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)		5.68	2.32
Calc.	[16]	GGA	3.34	0.39
	[17]	GGA		0.07
CrSe	GGA		3.48	0.56
	mBJ- GGA		4.50	1.27
	GGA + U ($U=2$ eV)		3.74	1.17
	GGA + U ($U=4$ eV)		3.95	1.65
	mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)		5.16	2.49
Calc.	[20]	GGA		0.61
	[21]	FP-GGA		0.59
CrTe	GGA		2.87	0.80
	mBJ- GGA		3.61	1.29
	GGA + U ($U=2$ eV)		3.12	1.36
	GGA + U ($U=4$ eV)		3.31	1.52
	mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)		4.18	1.80
Calc.	[17]	GGA		1.0
	[20]	GGA		0.88
	[23]	GGA	2.911	0.829

Dans le Tableau IV.11, nous avons reporté les valeurs du gap demi-métallique, du gap demi-semiconducteur et du gap fondamental obtenues à partir des structures de bandes des trois composés CrS, CrSe, et CrTe calculées dans la phase WZ dans les deux directions des spins minoritaires et majoritaires, en utilisant les quatre approximations GGA-PBE, GGA-PBE + U , mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U , et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

Tableau IV.11: Les valeurs du gap demi-métallique (gap DM ou spin flip gap), du gap demi-semiconducteur (gap DSC) et du gap fondamental (E_g) des composés CrX (X=S, Se, Te) dans la phase WZ obtenues des structures de bandes dans les deux directions de spins minoritaires et majoritaires en utilisant GGA-PBE, GGA-PBE + U , mBJ-GGA-PBE et mBJ GGA-PBE + U , et comparées à d'autres résultats théoriques disponibles.

		E_g (spin \uparrow)	E_g (spin \downarrow)	E_g^{DM}	E_g^{DSC}
CrS		GGA	3.78	0.37	
		mBJ- GGA	4.86	1.00	
		GGA + U ($U=2$ eV)	4.27	1.13	
		GGA + U ($U=4$ eV)	4.63	1.78	
		mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	5.69	2.30	
Calc.	[27]	LSDA		1.147	
CrSe		GGA	3.57	0.73	
		mBJ- GGA	4.50	1.29	
		GGA + U ($U=2$ eV)	4.00	1.61	
		GGA + U ($U=4$ eV)	4.18	2.11	
		mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	0.94	4.56	
Calc.	[22]	GGA		0.63	
	[27]	LSDA		0.885	
CrTe		GGA	3.05	0.95	
		mBJ- GGA	3.69	1.34	
		GGA + U ($U=2$ eV)	3.45	1.67	
		GGA + U ($U=4$ eV)	3.74	1.53	
		mBJ-GGA + U ($U=4$ eV)	0.25	3.59	
Calc.	[22]	GGA		0.97	
	[27]	LSDA		0.247	

Les gaps DM calculés en utilisant GGA + U pour CrS, CrSe et CrTe dans la phase WZ sont de 1.78 eV, 2.11 eV et 1.53 eV, respectivement. Par contre, l'approche mBJ-GGA + U offre aux composés CrSe et CrTe dans la phase WZ un caractère demi-semi-conducteur avec des gaps DSC de 0.94 eV et 0.25 eV, respectivement. En utilisant l'approche mBJ-GGA + U , le composé CrS dans la phase WZ s'avère être demi-métallique comme mentionné ci-dessus avec un large gap DM de 2.30 eV.

La variation du gap demi-métallique (DM) en fonction du volume en utilisant les approximations GGA + U et mBJ-GGA + U pour les composés CrX dans les deux phases ZB et WZ a été présenté dans les figures IV.17 et IV.18, respectivement. La valeur du gap DM des composés CrS, CrSe et CrTe dans les deux phases ZB et WZ sous contrainte de compression décroît jusqu'à atteindre une valeur nulle en utilisant les deux approximations GGA + U et mBJ-GGA + U .

Il faut noter que pour les deux composés CrS et CrSe dans la phase ZB (figure IV.17), la valeur la plus élevée du gap DM a été obtenu lorsque les deux composés sont soumis sous contrainte de dilatation. La valeur la plus élevée du gap DM pour le composé CrTe a été obtenu lorsque le composé est soumis sous contrainte de compression dans la phase ZB.

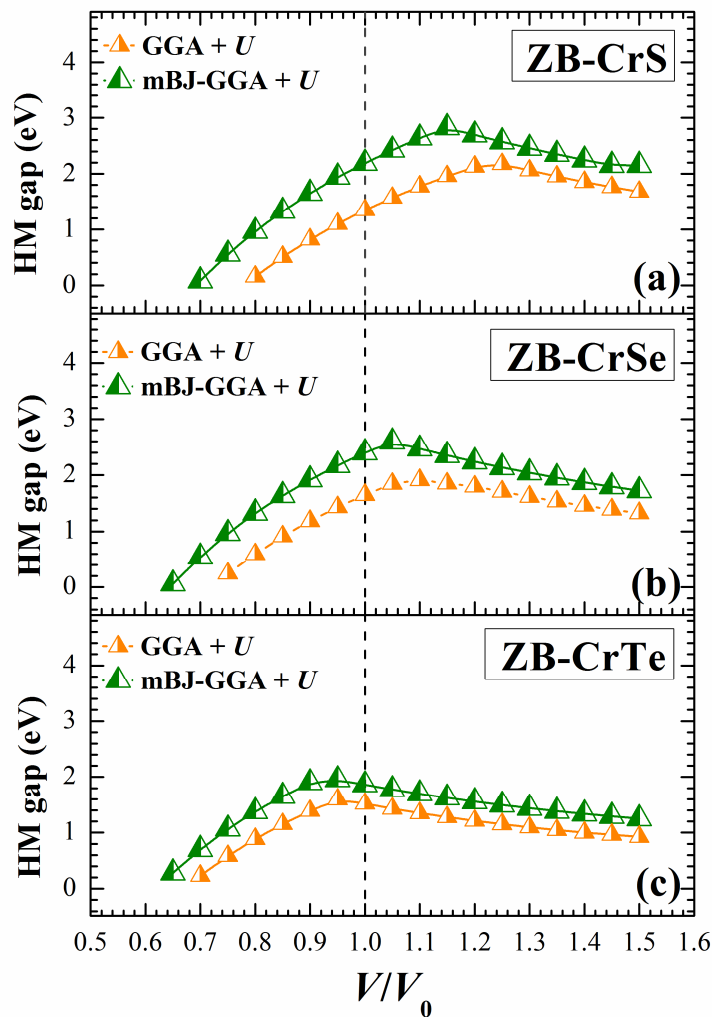


Fig. IV.17 : Variation du gap demi-métallique (DM) en fonction du rapport des volumes V/V_0 (V_0 : Volume d'équilibre) des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase ZB en utilisant GGA + U ($U = 4$ eV) et mBJ-GGA + U ($U = 4$ eV). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

La valeur la plus élevée du gap DM pour le composé CrS a été obtenu lorsque le composé est soumis sous contrainte de dilatation dans la phase WZ. Pour les deux composés CrSe et CrTe dans la phase WZ (figure IV.18), la valeur la plus élevée du gap DM a été obtenu lorsque les deux composés sont soumis à une contrainte de compression loin du volume d'équilibre.

D'après la figure IV.18, les deux composés CrSe et CrTe dans la phase WZ possèdent un caractère DSC à l'équilibre en utilisant mBJ-GGA + U . Sous contrainte de compression, ces deux composés subissent une transition électronique du caractère DSC au caractère DM. Le caractère DM pour les deux composés CrSe et CrTe dans la phase WZ est plus robuste sous contrainte. En général, la prise en compte de la forte corrélation par l'inclusion du paramètre Hubbard U dans ces composés fournit une meilleure description de leurs propriétés électroniques et magnétiques.

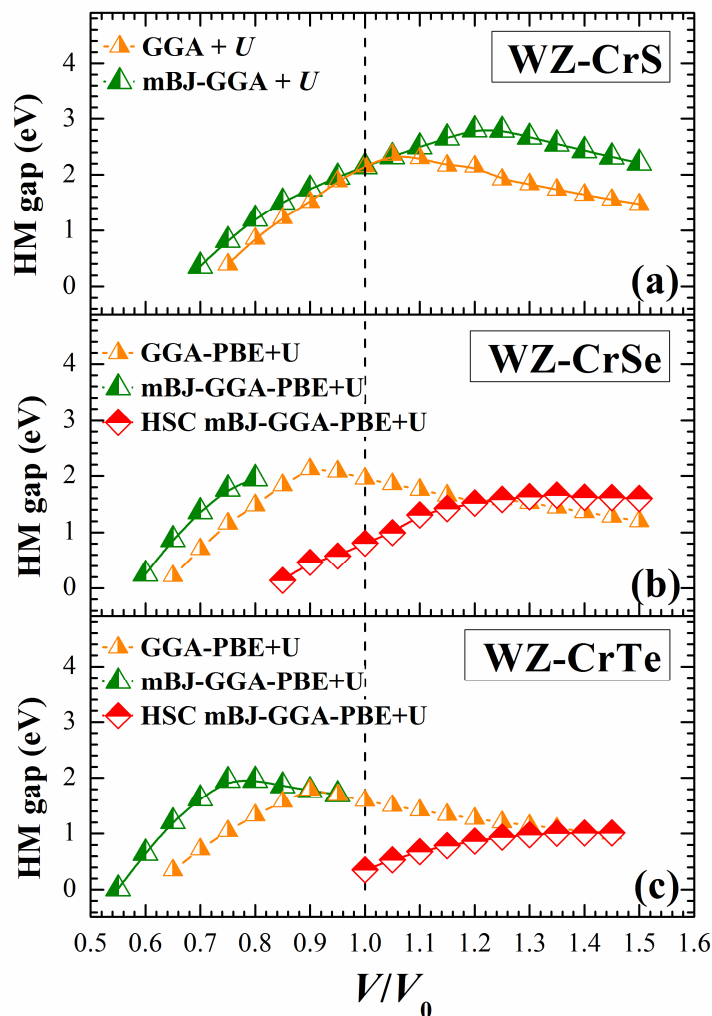


Fig. IV.18 : Variation du gap demi-métallique (DM) en fonction du rapport des volumes V/V_0 (V_0 : Volume d'équilibre) des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase WZ en utilisant GGA + U ($U = 4$ eV) et mBJ-GGA + U ($U = 4$ eV). La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

VI. La densité d'états électronique des composés CrX (X= S, Se et Te)

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) afin de savoir quels types d'hybridations et quels états sont responsables du ferromagnétisme et de la demi-métallicité dans ces composés. Le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux. La densité totale d'états (DOS) a été obtenue en utilisant l'approche de tétraèdre modifiée [111] avec un maillage dense de 5000 points dans la zone de Brillouin totale (BZ), qui correspondent à 165 points spéciaux dans IBZ de $17 \times 17 \times 17$ (165 points k) pour les phases cubiques (NaCl, et ZB) et $20 \times 20 \times 10$ (264 points k) pour la phase WZ.

A cet effet, nous avons présenté le calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires des trois composés CrS, CrSe, et CrTe dans la phase la plus stable NaCl. Du fait de l'intérêt technologique des deux phases ZB et WZ, nous avons aussi étudié les densités d'états électroniques des composés considérés dans ces deux phases.

VI.1. La densité d'états électronique des composés CrX (X= S, Se et Te) dans la phase NaCl

Les figures IV.19 et IV.20 illustrent le calcul spin-polarisé pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires de la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) pour les trois composés CrS, CrSe, et CrTe dans la phase NaCl. Dans une première étape, le calcul de la densité d'états a été réalisé en utilisant le paramètre du réseau d'équilibre pour chaque composé et les deux approximations GGA, GGA + U (figure IV.19). Dans une deuxième étape, la correction du potentiel d'échange a été introduit dans le cadre du mBJ, en utilisant les deux approximations mBJ-GGA, et mBJ-GGA + U (figure IV.20).

Lors de l'utilisation de GGA, les deux composés CrS et CrSe ont été trouvés métalliques en raison de l'absence du gap à la fois dans les deux configurations de spins majoritaires et minoritaires. Ces résultats ont été corrigés en utilisant d'autres approximations (GGA + U , mBJ-GGA et mBJ-GGA + U).

Nous avons trouvé que les deux composés CrS et CrSe sont demi-métalliques avec une présence du gap dans la direction des spins minoritaires et l'absence du gap dans les états à spins majoritaires (figure IV.20). Cependant, le composé CrTe a été trouvé demi-métallique dans les quatre types d'approximations.

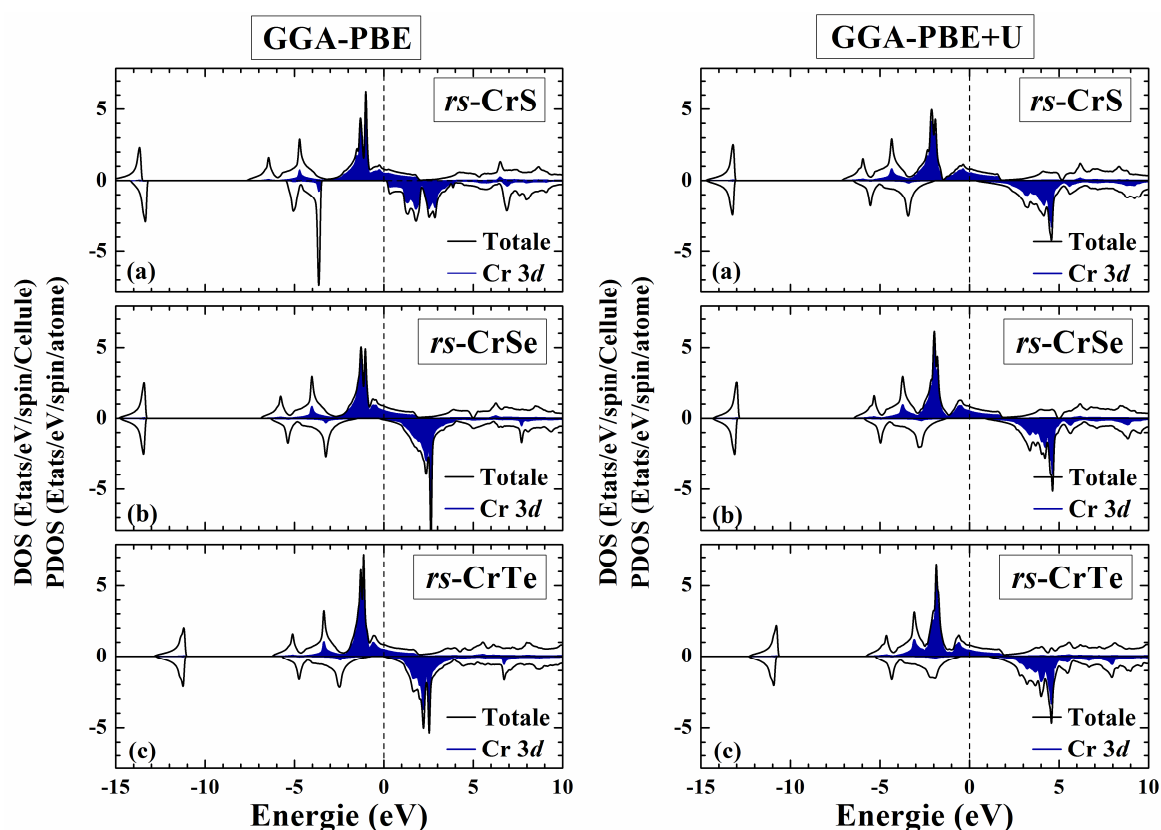


Fig. IV.19 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant GGA et GGA+ U . La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

En comparant les résultats obtenus à partir des deux configurations de spins (spins majoritaires et spins minoritaires) (figures IV.19 et IV.20), nous avons observé, qu'il existe une différence remarquable dans la position des pics des états 3d du chrome pour les trois composés. Nous pouvons voir qu'il y a un décalage des pics dans les états 3d du chrome entre les deux directions de spins, indiquant que l'origine du magnétisme dans ces composés est due à l'orbitale 3d du chrome.

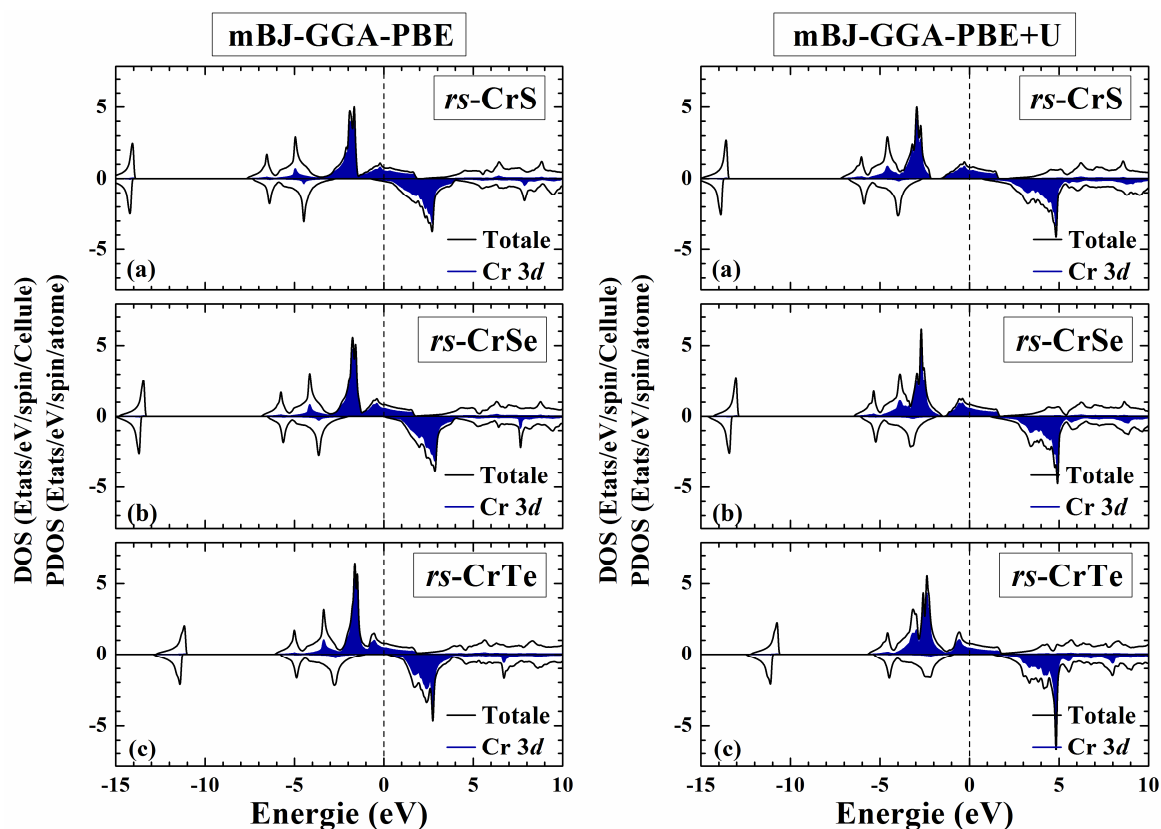


Fig. IV.20 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase NaCl en utilisant mBJ-GGA et mBJ-GGA+ U . La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

VI.2. La densité d'états électronique des composés CrX (X= S, Se et Te) dans les phases ZB et WZ

Dans la figure IV.21, la densité d'états (DOS) calculée pour les composés CrX (X = S, Se, Te) dans les deux phases ZB et WZ en utilisant GGA + U avec les valeurs de $U = 2$ eV et 4 eV a été présentée. Les états de valence au-dessous du niveau de Fermi dans les deux directions de spins majoritaires et minoritaires sont remarquablement similaires. Au-dessus du niveau de Fermi, les états de spins majoritaires restent légèrement modifiés, passant de $U = 2$ eV à 4 eV. Nous avons remarqué, qu'il y a un changement insignifiant dans les états de spins minoritaires avec l'augmentation de la valeur de U . Par ailleurs, ce changement dans les états a induit une légère augmentation de la valeur du gap dans la région des spins minoritaires.

Il faut noter que la nature du gap DM a été obtenue pour les composés CrX (X = S, Se, Te) dans les deux phases ZB et WZ en utilisant GGA-PBE + U pour les deux valeurs de U . Comme

mentionné ci-dessus, La valeur du paramètre d'Hubbard U de 4 eV s'est avéré être la mieux adapté pour ces composés.

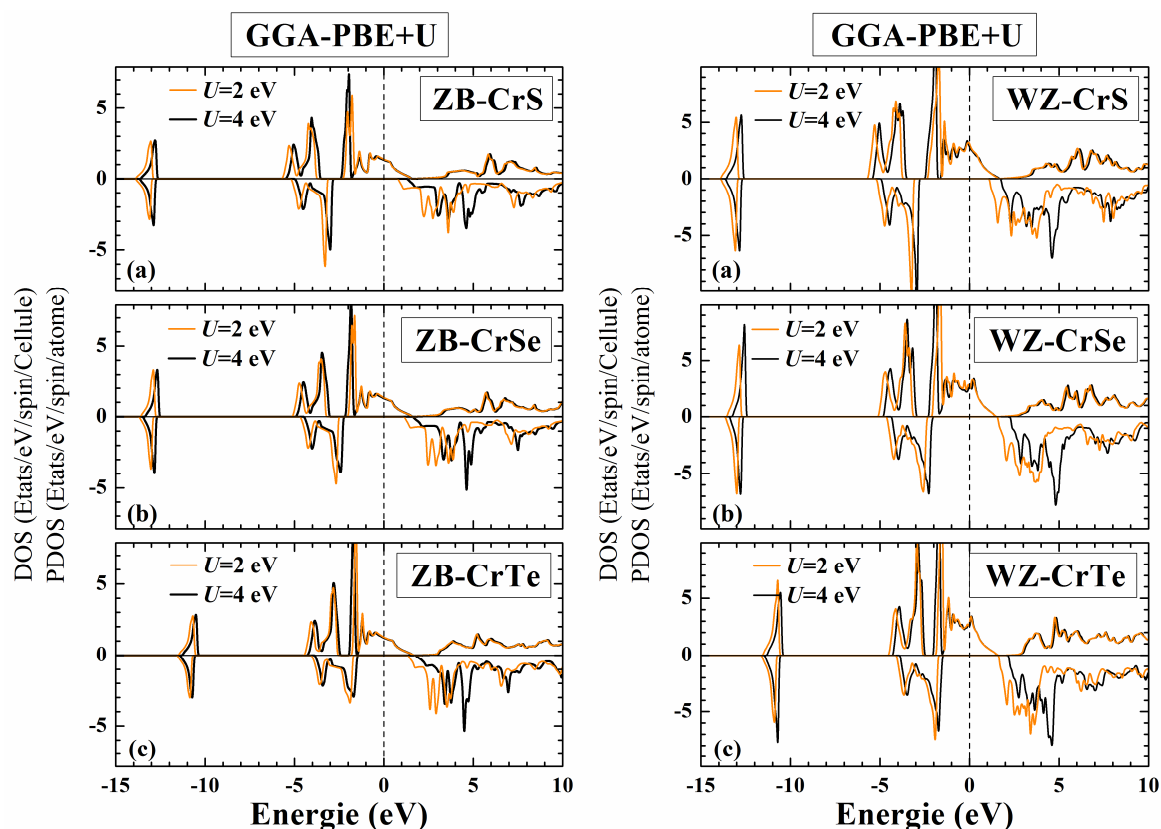


Fig. IV.21 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans les phases ZB (panneau de gauche) et WZ (panneau de droite) en utilisant l'approche GGA + U ($U = 2$ et 4 eV). La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

Les calculs de la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) des composés CrX ($X = S, Se, Te$) dans les deux phases ZB et WZ calculée en utilisant les quatre approximations GGA, GGA + U , mBJ-GGA et mBJ-GGA + U ont été présentés pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires dans les figures IV.22 – IV.25.

Les états responsables du caractère ferromagnétique et demi-métallique ont été déterminés. Nous avons remarqué que les spectres du DOS calculés en utilisant les quatre approches GGA, GGA + U , mBJ-GGA, et mBJ-GGA + U montrent que les composés CrX sont des demi-métaux dans les deux phases ZB et WZ, à l'exception des composés CrSe et CrTe dans la phase WZ avec l'approche mBJ-GGA + U (voir Fig. IV.25). Le spectre du DOS indiqué dans la figure IV.25 montre un caractère demi-semiconducteur (DSC) pour les deux composés CrSe et CrTe. Ces gaps peuvent être attribués à

l'effet de la correction mBJ dans l'approximation GGA + U . Nous avons observé que les états dominants et responsables du caractère demi-métallique, et qui sont proches du niveau de Fermi sont les états Cr 3*d*.

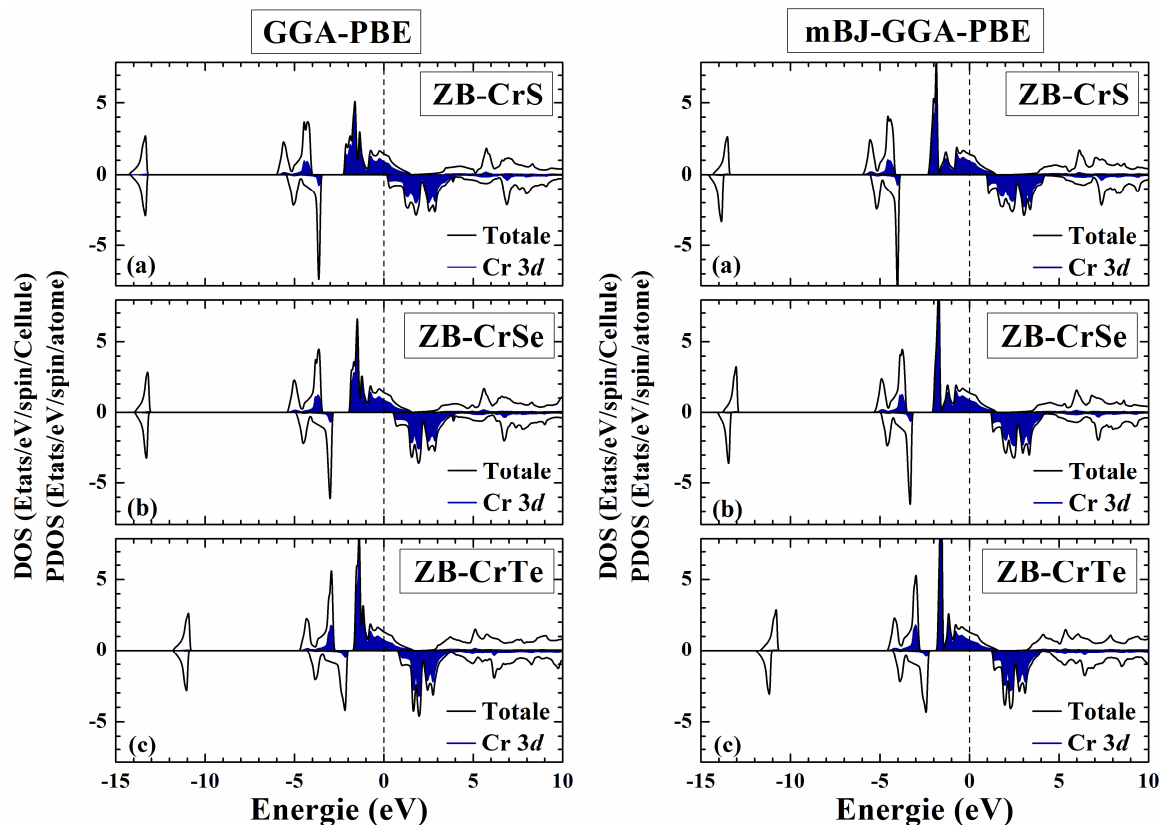


Fig. IV.22 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase ZB en utilisant l'approche GGA (panneau de gauche) et mBJ-GGA (panneau de droite). La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

À partir des profils des DOS et PDOS dans les Figures. IV.22 – IV.25, nous avons observé que la position des pics des états Cr 3*d* des trois composés CrX ($X = S, Se, Te$) dans les deux directions de spins majoritaires et minoritaires est différente. Il existe un décalage des pics dans les états 3*d* de Cr dans les deux directions de spins. En outre, les écarts de ces pics varient considérablement. Ceci indique que les états 3*d* de Cr sont à l'origine du caractère du ferromagnétique et demi-métallique dans ces composés.

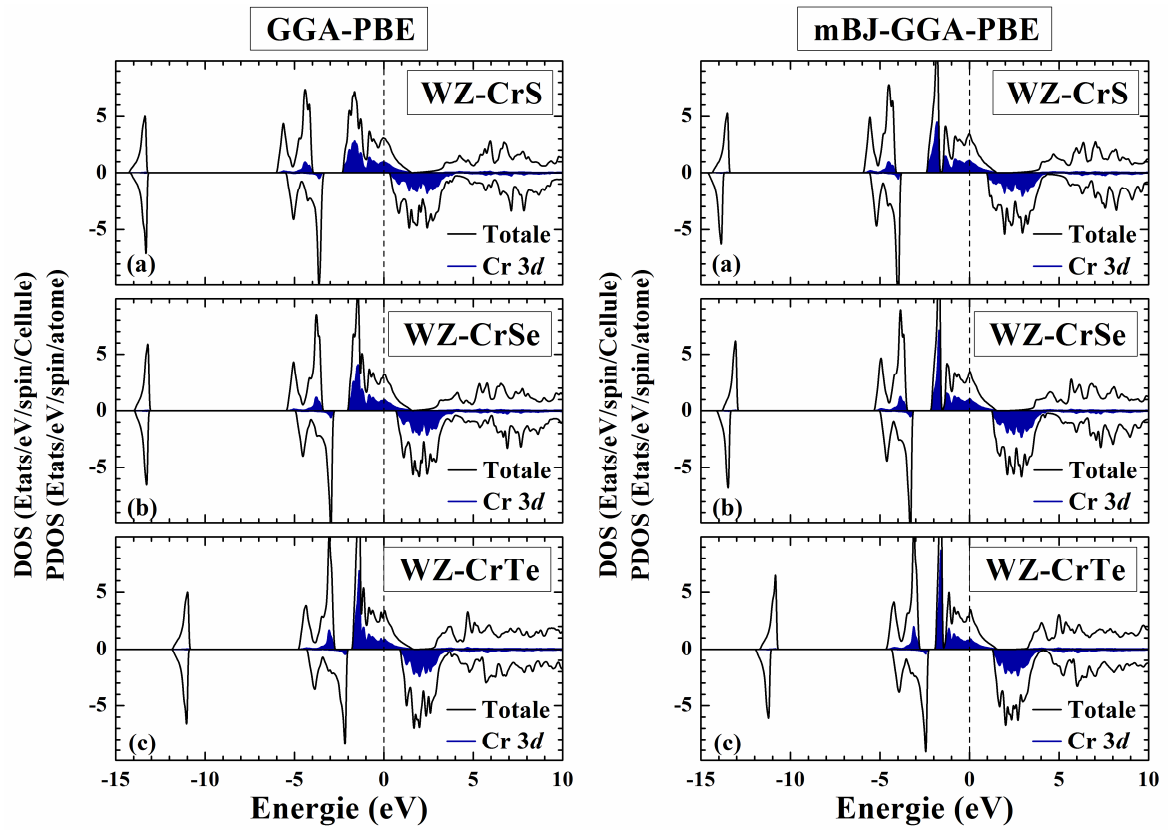


Fig. IV.23 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase WZ en utilisant l'approche GGA (panneau de gauche) et mBJ-GGA (panneau de droite). La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

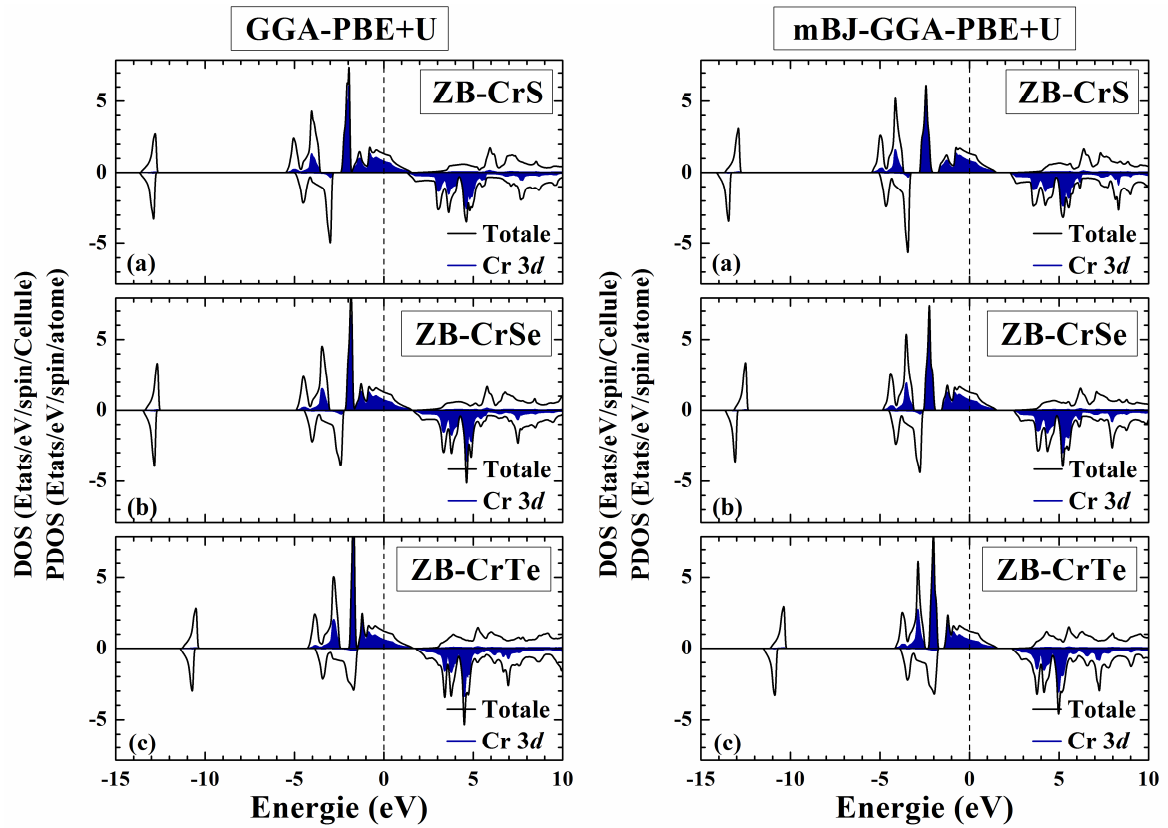


Fig. IV.24 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase ZB en utilisant l'approche GGA + U ($U = 4$ eV) (panneau de gauche) et mBJ-GGA + U ($U = 4$ eV) (panneau de droite). La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

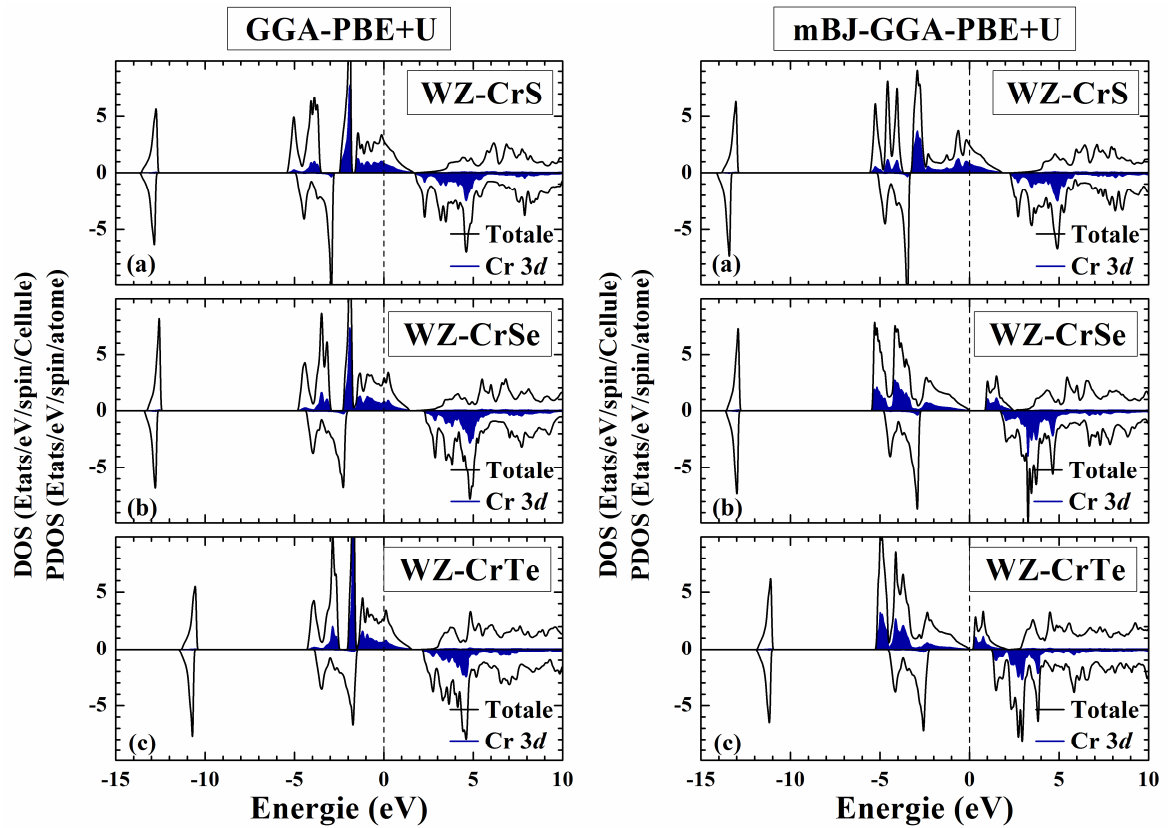


Fig. IV.25 : Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des composés (a) CrS, (b) CrSe, et (c) CrTe dans la phase WZ en utilisant l'approche GGA + U ($U = 4$ eV) (panneau de gauche) et mBJ-GGA + U ($U = 4$ eV) (panneau de droite). La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

VII. La densité de charge électronique des composés CrX (X= S, Se et Te)

Pour déterminer la nature de la liaison et visualiser le transfert de charge de spin pour les composés CrX (X= S, Se et Te) dans les trois phases NaCl, ZB et WZ, nous avons étudié en détail l'effet de la polarisation de spin sur les densités de charge totales en utilisant les deux approches GGA et GGA + U .

Les contours des densités de charges magnétiques ($\rho^{\uparrow}-\rho^{\downarrow}$), qui représentent la différence entre les deux densités de charges calculées selon les deux directions de spins majoritaires (ρ^{\uparrow}) et minoritaires (ρ^{\downarrow}) des trois composés CrS, CrSe, et CrTe, sont présentés dans le plan par les figures IV.26, IV.27, et IV.28, pour les trois phases NaCl, ZB et WZ, respectivement.

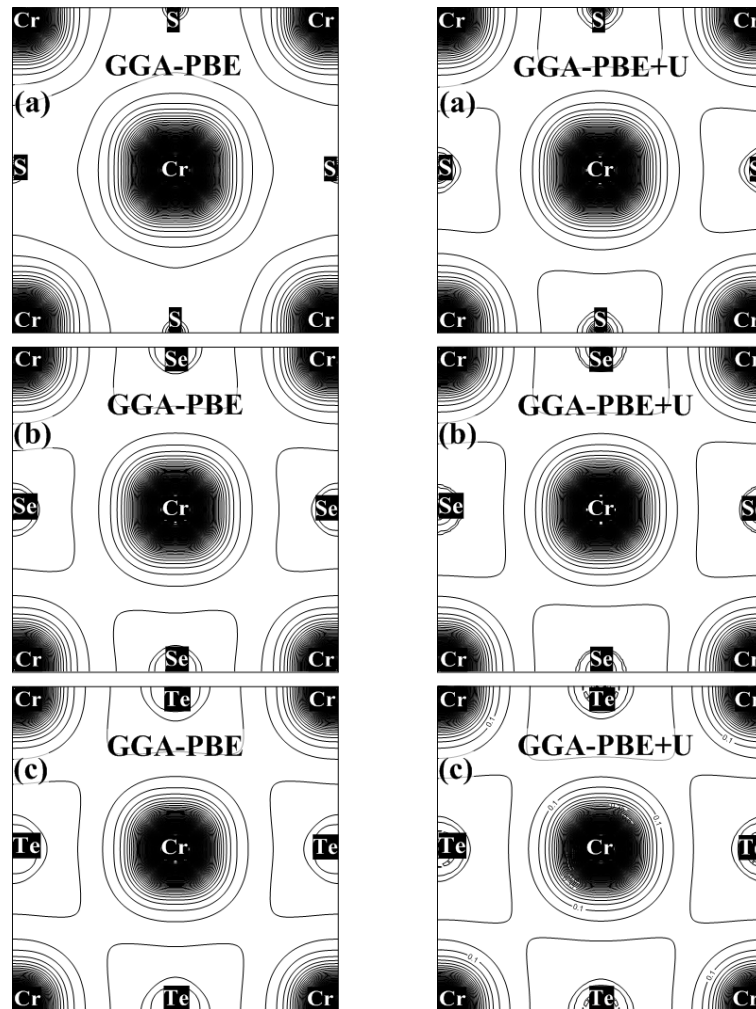


Fig. IV.26: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de spin ($\rho^{\uparrow}-\rho^{\downarrow}$) des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase NaCl, en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U (panneau de droite), dans le plan (100).

Il faut noter que les contours des densités de charge magnétiques ($\rho_{\uparrow}-\rho_{\downarrow}$) autour des atomes de Chrome sont plus denses qu'autour des chalcogènes (S, Se, Te) pour les trois composés considérés. Nous avons aussi remarqué que les topologies des contours des densités de charges magnétiques présentés dans les figures IV.26 – IV.28 obtenues en utilisant les deux approches GGA et GGA + U sont presque identiques à l'exception des densités de charge magnétiques ($\rho_{\uparrow}-\rho_{\downarrow}$) qui sont proches des sites des atomes de Chrome. Les distributions de charge de spin suggèrent donc que le magnétisme dans les trois composés CrS, CrSe, et CrTe provient des atomes de Chrome.

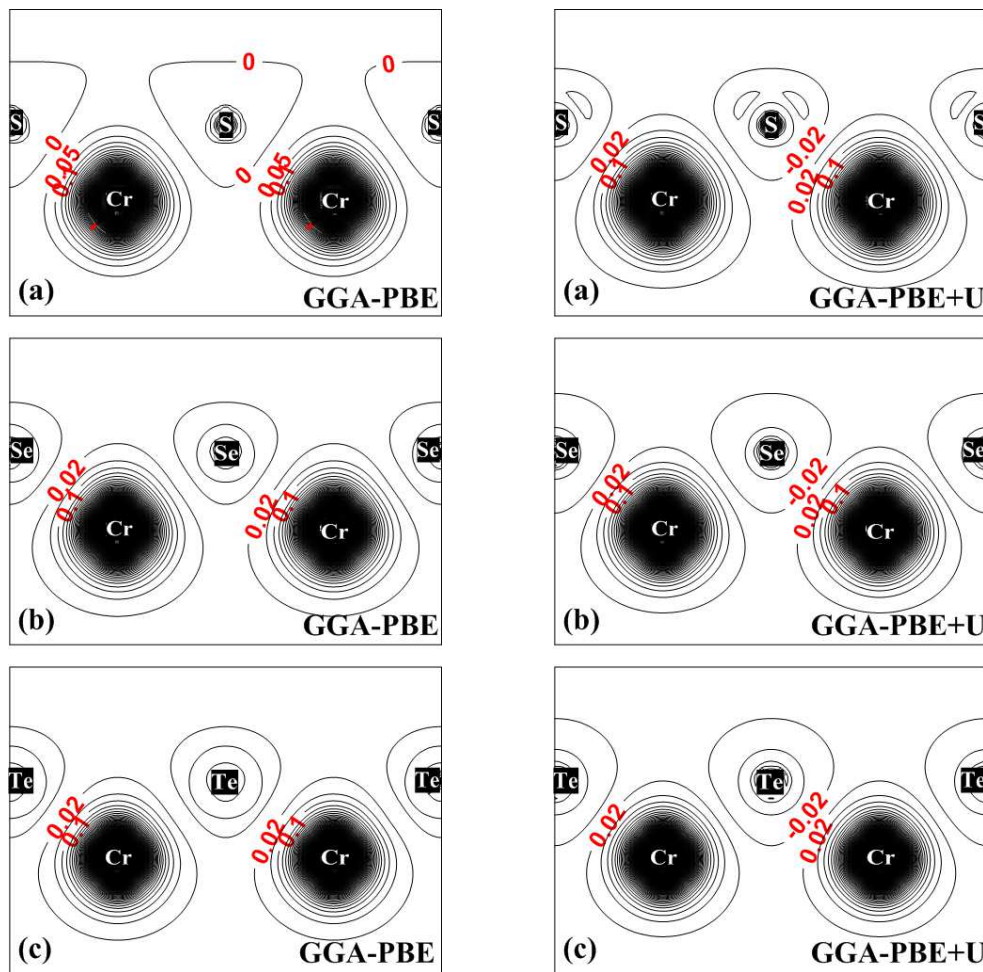


Fig. IV.27: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de spin ($\rho_{\uparrow}-\rho_{\downarrow}$) des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase ZB, en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U (panneau de droite), dans le plan (110).

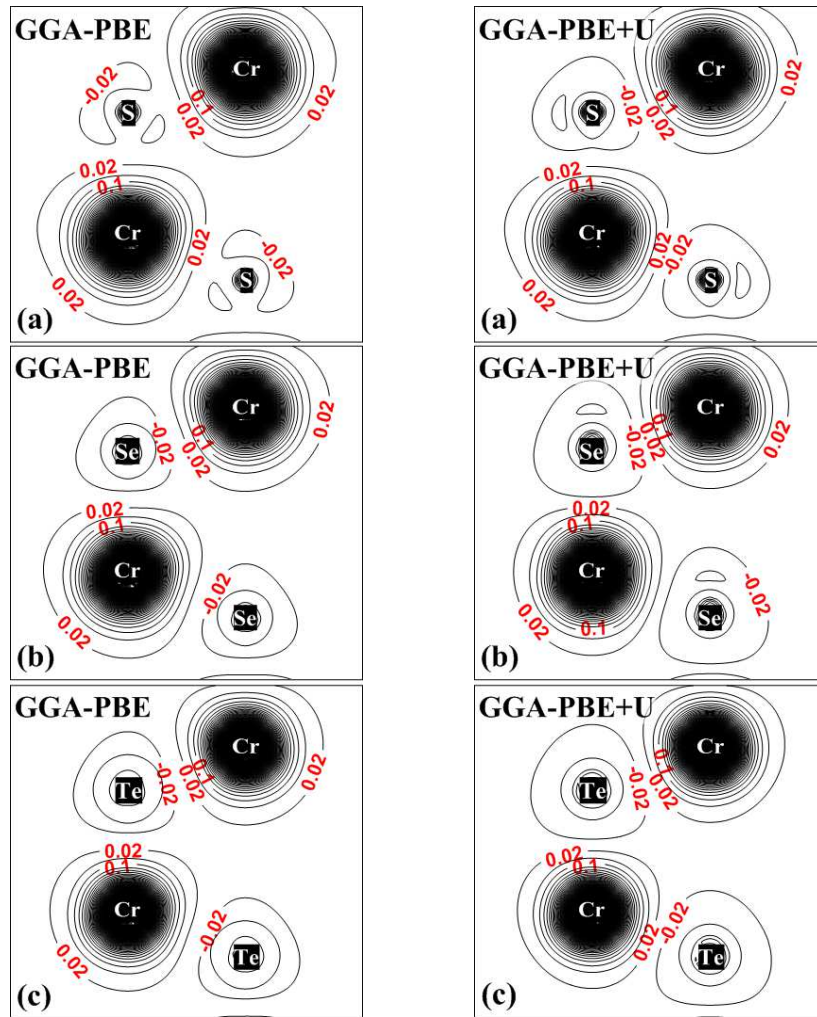


Fig. IV.28: Présentation en contour du calcul spin-polarisé de la densité de spin ($\rho_{\uparrow}-\rho_{\downarrow}$) des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase WZ, en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U (panneau de droite), dans le plan (110).

D'après les figures IV.29 – IV.31, les densités de charge de spin des trois composés CrS, CrSe et CrTe le long de la direction de la liaison sont similaires à celles des composés ioniques pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires.

Les distributions des densités de charges qui ne sont pas centrées au milieu des liaisons Cr-X, présentent un décalage vers le côté des anions S, Se et Te. D'après l'échelle d'électronégativité de Pauling [102], les valeurs de l'électronégativité des différents atomes dans les composés CrX sont 2.58 pour S, 2.55 pour Se, 2.10 pour Te, et 1.66 pour Cr. Ce qui indique que ces transferts de charges sont attribué aux valeurs plus élevées de l'électronégativité des anions X (X=, S, Se et Te)

relativement à ceux des cations Cr qui sont moins électronégatif. Ceci mène à conclure que la liaison dans ces composés possède un caractère fortement ionique.

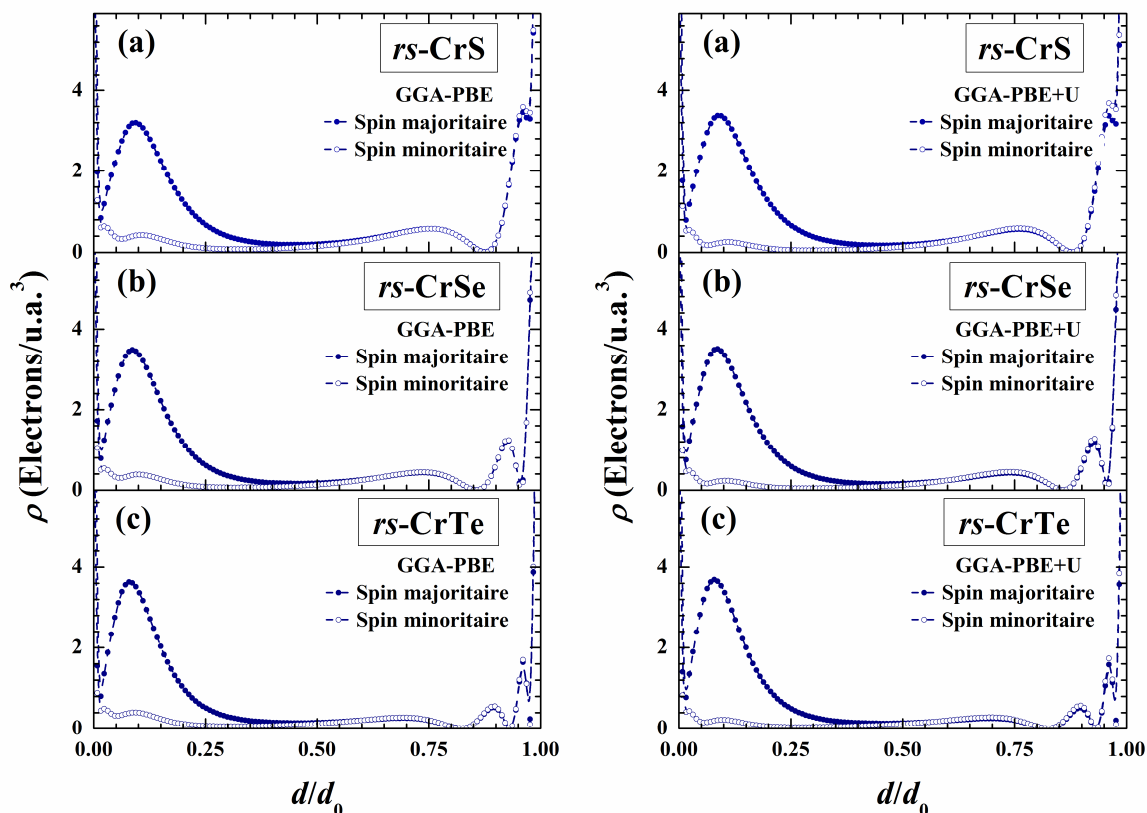


Fig. IV.29: Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase NaCl, en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U (panneau de droite), le long de la direction de la liaison [100].

La cause derrière le déplacement de la charge de la liaison est la faculté des atomes S, Se, Te d'attirer plus d'électrons vers eux en raison de la différence de l'électronégativité entre ces atomes et l'atome de Chrome ($\chi_S - \chi_{Cr} = 0.92$, $\chi_{Se} - \chi_{Cr} = 0.89$, $\chi_{Te} - \chi_{Cr} = 0.44$). Nous avons remarqué que le maximum de la distribution de charge le long de la liaison se déplace vers les sites anioniques, ce qui indique que les composés CrS, CrSe et CrTe CrX dans les deux approximations GGA et GGA + U présentent le même degré d'ionicité.

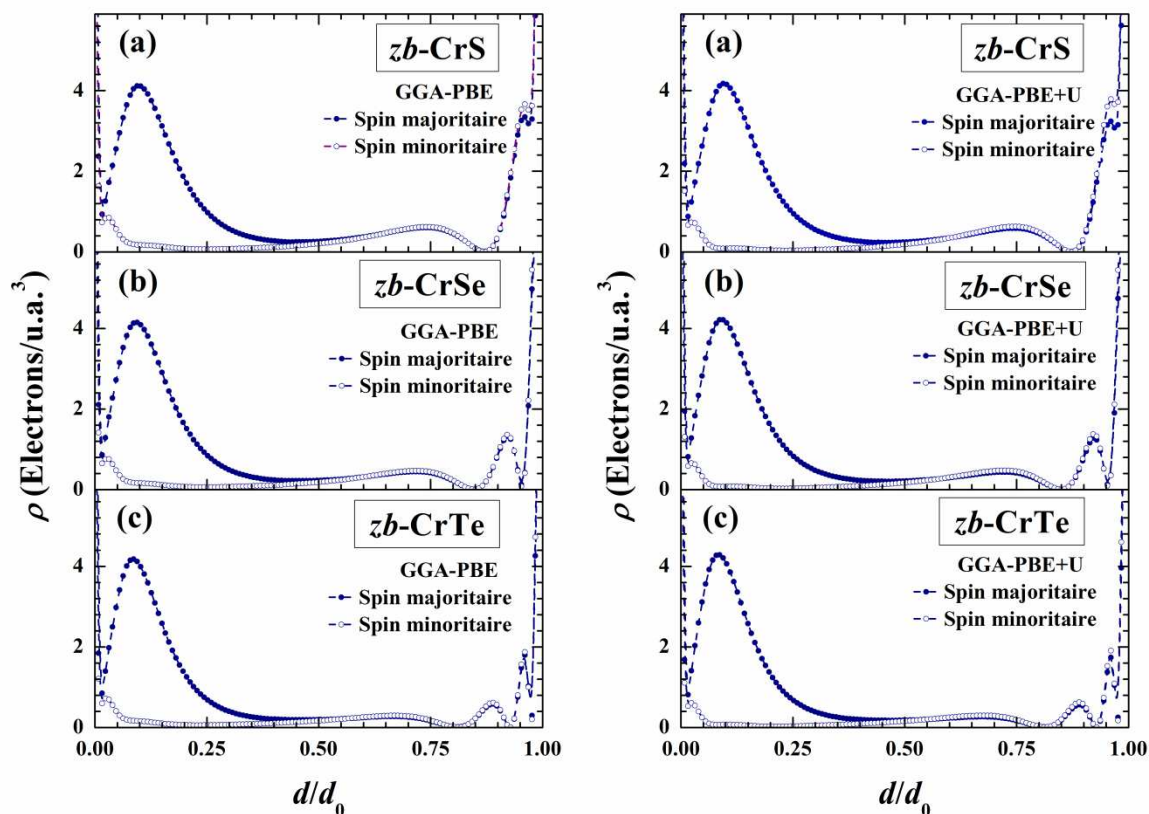


Fig. IV.30: Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase ZB, en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U (panneau de droite), le long de la direction de la liaison [111].

L'inspection des figures IV.29 – IV.31, montre que les distributions des densités de charge selon les deux directions de spins majoritaires et minoritaires des composés CrX ($X = S, Se, Te$) calculées par GGA et GGA + U le long de la direction de la liaison témoignent du transfert de charge significatif entre les chalcogènes (S, Se, Te) et l'atome de Chrome, par conséquent d'un fort caractère ionique de la liaison.

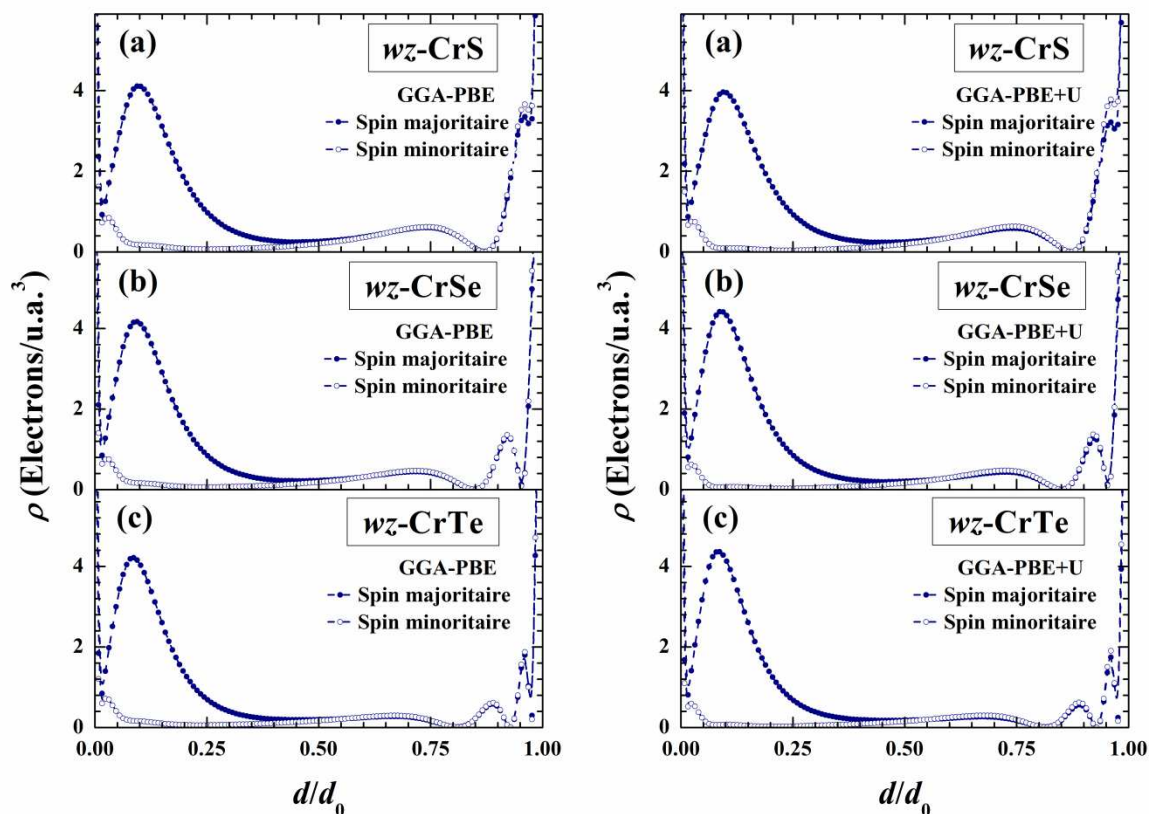


Fig. IV.31: Présentation en profil du calcul spin-polarisé de la densité de charge totale des composés (a) CrS, (b) CrSe et (c) CrTe dans la phase WZ, en utilisant GGA (panneau de gauche) et GGA + U (panneau de droite), le long de la direction de la liaison [0001].

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur le ferromagnétisme et la nature demi-métallique des chalcogénures de chrome de type CrX (X = S, Se et Te).

Dans un premier temps, à l'aide des calculs de premiers-principes, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées et à potentiel total (FP-LAPW), nous avons présenté une étude sur la stabilité structurale des chalcogénures de chrome (CrS, CrSe, et CrTe) dans différentes phases : trois phases cubiques NaCl, CsCl, et zinc-blende (ZB), et deux phases hexagonales NiAs et wurtzite (WZ en adoptant les deux approximations GGA et GGA + U pour chaque phase.

Par la suite, nous avons calculé les moments magnétiques dans les différentes phases, et les propriétés électroniques (structures de bandes et densités d'états) dans la phase la plus stable (NaCl), et les phases importantes du point de vue technologique (ZB et WZ).

L'introduction du paramètre Hubbard U a fourni une meilleure description des propriétés structurales de ces composés. Nous avons trouvé que la phase la plus stable pour les trois composés CrS, CrSe, et CrTe est la phase NaCl en utilisant GGA + U contrairement à l'approche GGA.

Les résultats obtenus par GGA + U ont montré une différence remarquable non seulement des propriétés structurales, mais aussi des propriétés électroniques et magnétiques des chalcogénures de chrome relativement à l'approche GGA.

Pour tenir compte des corrections du moment magnétique, du gap fondamental et du gap demi-métallique, nous avons étalé notre étude par l'application de 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 donnée une meilleure description des propriétés magnétiques et électroniques, et par conséquent des meilleures valeurs du moment magnétique et du gap fondamental et du gap demi-métallique.

Nous avons montré dans cette étude l'effet des deux approximations GGA + U et mBJ-GGA + U sur la valeur du moment magnétique, la structure de bande, la densité d'états, et la densité de charge. Nous avons trouvé que ces deux approximations génèrent un moment magnétique entier égal à $4 \mu_B$ par cellule unité pour les composés considérés dans les phases NaCl, ZB et WZ, une propriété qui caractérise les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques.

L'approche GGA a décrit les deux composés CrS et CrSe en tant que des métaux dans la phase NaCl. Cependant, en utilisant GGA + U et mBJ-GGA + U , nous avons trouvé que ces deux composés présentent un caractère demi-métallique, où ils sont des semi-conducteurs pour les spins minoritaires, et métalliques pour les spins majoritaires.

L'approche $GGA + U$ a décrit les trois composés CrS, CrSe et CrTe en tant que des demi-métaux dans les deux phases ZB et WZ. Cependant, en utilisant l'approche mBJ-GGA + U , nous avons trouvé que les deux composés CrSe et CrTe sont des demi-semiconducteurs dans la phase WZ, où ils sont des semi-conducteurs pour les deux directions de spins minoritaires et majoritaires.

A travers le calcul de la densité d'états partielle, nous avons montré que la contribution dominante au niveau de Fermi provient des états $3d$ de Cr.

A travers le calcul de densité de charge, nous avons également montré que l'atome de Cr est responsable du magnétisme dans ces composés.

Notre travail reste une contribution en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement. Une perspective intéressante sera d'aborder l'étude du magnétisme dans les composés de type Heusler à base des métaux de transition en utilisant $GGA + U$ et mBJ-GGA + U .

Références

-
- [1] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, "Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, pp. 668-699, 2007.
- [2] E. Y. Tsybal and I. Zutic, *Handbook of spin transport and magnetism*: CRC press, 2011.
- [3] I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, "Spintronics: Fundamentals and applications," *Reviews of Modern Physics*, vol. 76, p. 323, 2004.
- [4] 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.
- [5] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "Half-metallic ferromagnets and their magneto-optical properties," *Journal of applied physics*, vol. 55, pp. 2151-2154, 1984.
- [6] J. Coey and M. Venkatesan, "Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, pp. 8345-8350, 2002.
- [7] F. Cervantes-Sodi, G. Csanyi, S. Piscanec, and A. Ferrari, "Edge-functionalized and substitutionally doped graphene nanoribbons: Electronic and spin properties," *Physical Review B*, vol. 77, p. 165427, 2008.
- [8] J. He, P. Zhou, N. Jiao, X. Chen, W. Lu, and L. Sun, "Prediction of half-semiconductor antiferromagnets with vanishing net magnetization," *RSC Advances*, vol. 5, pp. 46640-46647, 2015.
- [9] E. Rudberg, P. Salek, and Y. Luo, "Nonlocal exchange interaction removes half-metallicity in graphene nanoribbons," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 2211-2213, 2007.
- [10] M. M. H.-E. Saad, "Electronic, magnetic, and optical characteristics of half-semiconductor double perovskite oxide Sr₂CrOsO₆ governed by 3d (t_{2g})(3)-5d (t_{2g})(3) antiferromagnetic coupling," *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS*, vol. 94, pp. 1-11, 2016.
- [11] J.-W. Yoo, C.-Y. Chen, H. Jang, C. Bark, V. Prigodin, C. Eom, and A. Epstein, "Spin injection/detection using an organic-based magnetic semiconductor," *Nature materials*, vol. 9, pp. 638-642, 2010.
- [12] X. Wang, "Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 156404, 2008.

-
- [13] Y. Du, G. Xu, X. Zhang, Z. Liu, S. Yu, E. Liu, W. Wang, and G. Wu, "Crossover of magnetoresistance in the zero-gap half-metallic Heusler alloy Fe₂CoSi," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 103, p. 37011, 2013.
- [14] L. Vadkhiya, A. Dashora, M. Bhayani, A. Jani, and B. Ahuja, "Magnetic and electronic properties of NiAs-type chromium chalcogenides," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, pp. 2857-2867, 2010.
- [15] Y.-J. Zhao and A. Zunger, "Zinc-blende half-metallic ferromagnets are rarely stabilized by coherent epitaxy," *Physical Review B*, vol. 71, p. 132403, 2005.
- [16] K. Yao, G. Gao, Z. Liu, and L. Zhu, "Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudopotential study," *Solid state communications*, vol. 133, pp. 301-304, 2005.
- [17] S.-D. Guo and B.-G. Liu, "Stable half-metallic ferromagnetism in nonstoichiometric cubic binary chromium chalcogenides," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 88, p. 67007, 2009.
- [18] W. S. Yun and S. C. Hong, "Half-metallicity and magnetism of zinc-blende Cr-chalcogenide (001) surfaces: Density functional study," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 53, pp. 384-387, 2008.
- [19] H. Shoren, F. Ikemoto, K. Yoshida, N. Tanaka, and K. Motizuki, "First principles electronic band calculation of (Zn, Cr)Te, (Zn, Cr)Se and (Zn, Cr)S," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 10, pp. 242-246, 2001.
- [20] W.-H. Xie, Y.-Q. Xu, B.-G. Liu, and D. Pettifor, "Half-metallic ferromagnetism and structural stability of zincblende phases of the transition-metal chalcogenides," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 037204, 2003.
- [21] E. Hazrati, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, "First principles study of bulk CrSe and CrSe/ZnSe (001) interface," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 113719, 2008.
- [22] W.-H. Xie, B.-G. Liu, and D. G. Pettifor, "Half-metallic ferromagnetism in transition metal pnictides and chalcogenides with wurtzite structure," *Physical Review B*, vol. 68, p. 134407, 2003.
- [23] Y. Liu, S. Bose, and J. Kudrnovský, "First-principles theoretical studies of half-metallic ferromagnetism in CrTe," *Physical Review B*, vol. 82, p. 094435, 2010.
- [24] Y. Liu, S. Bose, and J. Kudrnovský, "Magnetism and half-metallicity of some Cr-based alloys and their potential for application in spintronic devices," *World Journal of Engineering*, vol. 9, pp. 125-132, 2012.

- [25] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, and M. Rajagopalan, "Pressure-induced structural and magnetic phase transition in ferromagnetic CrTe," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 250, pp. 353-363, 2002.
- [26] J. Dijkstra, C. Van Bruggen, C. Haas, and R. de Groot, "Electronic band-structure calculations of some magnetic chromium compounds," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 1, p. 9163, 1989.
- [27] M. Zhang, E. Brück, F. R. de Boer, G. Liu, H. Hu, Z. Liu, Y. Cui, and G. Wu, "Half-metallic ferromagnetism in hypothetical wurtzite structure chromium chalcogenides," *Journal of materials research*, vol. 19, pp. 2738-2741, 2004.
- [28] T. Block and W. Tremel, "Large magnetoresistance at room temperature in the off-stoichiometric chalcogenide Cr_{0.92}Te," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 422, pp. 12-15, 2006.
- [29] F. Ahmadian, M. Abolhassani, S. Hashemifar, and M. Elahi, "Robust half-metallicity at the zincblende CrTe (0 0 1) surfaces and its interface with ZnTe (0 0 1)," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, pp. 1004-1014, 2010.
- [30] I. Galanakis and P. Mavropoulos, "Zinc-blende compounds of transition elements with N, P, As, Sb, S, Se, and Te as half-metallic systems," *Physical Review B*, vol. 67, p. 104417, 2003.
- [31] G. Y. Gao, W. Yao, H. P. Han, J. M. Khalaf Al-zyadi, and K. L. Yao, "Stability and half-metallicity of the (001) and (111) surfaces of CrTe with rocksalt structure," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 103709, 2012.
- [32] K. Nakada, H. Shimizu, and H. Yamada, "Electronic structure and magnetism of CrTe with NiAs-type structure," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272-276, Part 1, pp. 464-465, 2004.
- [33] G. Makovetskii, "Phase Diagram of the Magnetic State of the Chromium Telluride--Chromium Selenide System," *Fiz. Tverd. Tela*, vol. 28, pp. 803-807, 1986.
- [34] L. M. Corliss, N. Elliott, J. M. Hastings, and R. L. Sass, "Magnetic Structure of Chromium Selenide," *Physical Review*, vol. 122, pp. 1402-1406, 1961.
- [35] M. Chevreton, E. F. Bertaut, and F. Jellinek, "Quelques remarques sur le système Cr-Te.," *Acta crystallogr.*, vol. 16, p. 431, 1963.
- [36] T. Eto, M. Ishizuka, S. Endo, T. Kanomata, and T. Kikegawa, "Pressure-induced structural phase transition in a ferromagnet CrTe," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 315, pp. 16-21, 2001.

- [37] M. Sreenivasan, J. Bi, K. Teo, and T. Liew, "Systematic investigation of structural and magnetic properties in molecular beam epitaxial growth of metastable zinc-blende CrTe toward half-metallicity," *Journal of applied physics*, vol. 103, p. 043908, 2008.
- [38] K. Yaji, A. Kimura, C. Hirai, M. Taniguchi, M. Koyama, H. Sato, K. Shimada, A. Tanaka, T. Muro, and S. Imada, "Electronic structure of Cr $1-\delta$ X (X= S, Te) studied by Cr 2 p soft x-ray magnetic circular dichroism," *Physical Review B*, vol. 70, p. 064402, 2004.
- [39] H. Sato, M. Koyama, K. Takada, H. Okuda, K. Shimada, Y. Ueda, J. Ghijsen, and M. Taniguchi, "Electronic structure of chromium chalcogenides," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 88–91, pp. 333-337, 1998.
- [40] J. F. Bi, M. G. Sreenivasan, K. L. Teo, and T. Liew, "Observation of strong magnetic anisotropy in zinc-blende CrTe thin films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, p. 045002, 2008.
- [41] K. Adachi and S. Ogawa, "Landolt-Bornstein New Series III/27a, edited by HPJ Wijn," ed: Springer, Berlin, 1988.
- [42] A. Djefal, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Bendaoud, and B. Bouhafs, "First-principles prediction of insulating antiferromagnet in ordered double-perovskite Ca₂MnMoO₆ compound," *International Journal of Computational Materials Science and Engineering*, vol. 6, p. 1750027, 2017.
- [43] A. Djefal, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Bendaoud, R. Evans, and B. Bouhafs, "Half-Metallic Ferromagnetism in Double Perovskite Ca₂CoMoO₆ Compound: DFT+ U Calculations," *Spin*, vol. 07, p. 1750009, 2017.
- [44] K. O. Obodo and N. Chetty, "First principles LDA + U and GGA + U study of protactinium and protactinium oxides: dependence on the effective U parameter," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, p. 145603, 2013.
- [45] K. O. Obodo and N. Chetty, "GGA+U studies of the early actinide mononitrides and dinitrides," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 442, pp. 235-244, 2013/11/01/ 2013.
- [46] E. Şaşıoğlu, C. Friedrich, and S. Blügel, "Effective Coulomb interaction in transition metals from constrained random-phase approximation," *Physical Review B*, vol. 83, p. 121101, 2011.
- [47] E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, C. Friedrich, and S. Blügel, "Ab initio calculation of the effective on-site Coulomb interaction parameters for half-metallic magnets," *Physical Review B*, vol. 88, p. 134402, 2013.

-
- [48] 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.
- [49] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [50] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [51] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [52] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 1002-1011, 1934.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] L. Hedin and B. I. Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [56] 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.
- [57] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [58] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [59] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [60] J. Perdew, "Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1991.

- [61] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, and A. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study," *Physical Review B*, vol. 57, p. 1505, 1998.
- [62] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 943-954, 1991.
- [63] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, "Density-functional theory and NiO photoemission spectra," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 16929-16934, 1993.
- [64] M. T. Czyżyk and G. A. Sawatzky, "Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La₂CuO₄ and LaCuO₃," *Physical Review B*, vol. 49, pp. 14211-14228, 1994.
- [65] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Lichtenstein, "Correlated metals and the LDA+U method," *Physical Review B*, vol. 67, p. 153106, 2003.
- [66] P. Novák, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, and K. Schwarz, "Electronic structure of the mixed valence system YM₂BaNiO₅ (M=Ca, Sr)," *Physical Review B*, vol. 63, p. 235114, 2001.
- [67] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule," *Physical Review B*, vol. 24, pp. 864-875, 1981.
- [68] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [69] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [70] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [71] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 6388-6392, 1991.

- [75] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 7451-7454, 1991.
- [76] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
- [77] D. Singh and H. Krakauer, "*H*-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 1441-1445, 1991.
- [78] 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.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 662-665, 1979.
- [82] P. Blaha and K. Schwarz, "Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 23, pp. 1535-1552, 1983.
- [83] A. WIEN, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz."
- [84] D. Santos-Carballal, A. Roldan, R. Grau-Crespo, and N. H. de Leeuw, "First-principles study of the inversion thermodynamics and electronic structure of $\text{Fe M}_2\text{X}_4$ (thio) spinels ($\text{M} = \text{Cr, Mn, Co, Ni}$; $\text{X} = \text{O, S}$)," *Physical Review B*, vol. 91, p. 195106, 2015.
- [85] 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.
- [86] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 221101, 2006.
- [87] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," ed: AIP, 2006.
- [88] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, p. 174101, 2005.

- [89] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán, "Screened hybrid density functionals applied to solids," *The Journal of chemical physics*, vol. 124, p. 154709, 2006.
- [90] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. Gerber, and J. Ángyán, "Erratum: "Screened hybrid density functionals applied to solids" [J. Chem. Phys. 124, 154709 (2006)]," *The Journal of chemical physics*, vol. 125, p. 249901, 2006.
- [91] W. G. Aulbur, M. Städele, and A. Görling, "Exact-exchange-based quasiparticle calculations," *Physical Review B*, vol. 62, p. 7121, 2000.
- [92] S. V. Faleev, M. Van Schilfgaarde, and T. Kotani, "All-Electron Self-Consistent G W Approximation: Application to Si, MnO, and NiO," *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 126406, 2004.
- [93] M. Shishkin and G. Kresse, "Self-consistent G W calculations for semiconductors and insulators," *Physical Review B*, vol. 75, p. 235102, 2007.
- [94] A. D. Becke and M. R. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A*, vol. 39, pp. 3761-3767, 1989.
- [95] J. Camargo-Martinez and R. Baquero, "Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors," *Physical Review B*, vol. 86, p. 195106, 2012.
- [96] A. V. Kruckau, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, and A. Savin, "Hybrid functionals with local range separation," *The Journal of chemical physics*, vol. 129, p. 124103, 2008.
- [97] 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.
- [98] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Improving the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. 85, p. 155109, 2012.
- [99] S. Chen, X. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, "Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄ (X= S and Se) photovoltaic absorbers: first-principles insights," *Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 041903-041903-3, 2009.
- [100] D. J. Singh, "Structure and optical properties of high light output halide scintillators," *Physical Review B*, vol. 82, p. 155145, 2010.
- [101] D. J. Singh, S. S. A. Seo, and H. N. Lee, "Optical properties of ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂," *Physical Review B*, vol. 82, p. 180103, 2010.
- [102] 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.
- [103] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics*, vol. 108, pp. 3147-3166, 2010.

-
- [104] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. 28, pp. 259-273, 2003.
- [105] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [106] 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.
- [107] H. Moulkhalwa, Y. Zaoui, K. Obodo, A. Belkadi, L. Beldi, and B. Bouhafs, "Half-Metallic and Half-Semiconductor Gaps in Cr-Based Chalcogenides: DFT+ U Calculations," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, pp. 1-15, 2018.
- [108] A. Belkadi, K. Obodo, Y. Zaoui, H. Moulkhalwa, L. Beldi, and B. Bouhafs, "First-Principles Studies of Structural, Electronic and Magnetic Properties of the CrS, CrSe and CrTe Compounds," in *SPIN*, 2018.
- [109] M. Respaud and J. Carrey, "Cours de Nanomagnétisme et Spintronique," ed: Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2009.
- [110] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, "Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics," *Surface science reports*, vol. 38, pp. 1-126, 2000.
- [111] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.