

N°d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université de Saida- Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité : Physique

Par :

ADDADI ZOUBIDA

Thème :

**Etude des propriétés électroniques et magnétiques
de sulfure de baryum dopé aux éléments 3d**



Thèse soutenue le **16/04/2019** devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	ELKEURTI Mohammed	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	DOUMI Bendouma	M.C.A	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	MOKADDEM Allel	M.C.A	Centre universitaire Nour Bachir El Bayadh	Co-rapporteur
04	LASRI Boumediene	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	AMARA Kadda	M.C.A	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
06	BENSAID Djillali	M.C.A	Centre universitaire Ain Témouchent	Examineur

Année Universitaire 2018-2019

Dédicaces

'A A la prunelle de mes yeux ma très chère maman

'A la mémoire de mon père « lhadj Kouider » Aucune

dédicace ne saurait exprimer l'amour,

l'estime, le respect que j'ai eu et je l'ai toujours

pour vous papa chéri

'A mon poussin adoré, mon trésor ma fille « Ayat

Alaa », ma joie, mon bonheur et ma raison de vivre

'A mes frères et sœurs

'A toute ma famille

Je dédis ce modeste travail

Remerciements

Cette thèse de doctorat a été réalisée à l'universitaire Docteur Moulay Tahar de Saïda (Algérie).

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Doumi Bendouma rapporteur de ma thèse, maître de conférences à l'université Dr. Tahar Moulay de Saïda, et à Monsieur Mokaddem Allel co-rapporteur de ma thèse, maître de conférences au centre universitaire Nour Bachir d'El Bayadh, pour ses conseils et encouragements. Je les remercie pour ses esprits scientifiques, ses compréhensions, ses disponibilités et la patience qu'ils m'ont témoignée pendant toute la période de ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect et ma grande estime.

Mes plus sincères remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Ma profonde gratitude à monsieur Elkeurti Mohammed Professeur à l'université de Saïda pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury. Je tiens à remercier monsieur Lasri Boumediène professeur à l'université de Saïda, monsieur Amara Kadda maître de conférences à l'université Dr. Tahar Moulay de Saïda et monsieur Bensaid Djillali maître de conférences au centre universitaire Belhadj Bouchaib Aïn Témouchent, qui m'ont fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour examiner ce travail de thèse de doctorat.

SOMMAIRE

Table des matières

Introduction générale	01
Bibliographie	05
CHAPITRE I	
(Semiconducteurs Magnetiques)	07
I-1 L'électronique de spin (spintronique)	08
I-2 Matériaux demi-métalliques	10
I-3 Semiconducteurs magnétiques dilués (DMS)	12
I-4 Interactions magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS)	13
I-4.1 L'interaction d'échange sp – d	13
I-4.2. Le double échange	15
I-4.3 Le super-échange	15
I-4.3 Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida)	17
Bibliographie	19

CHAPITRE II

La théorie de la fonctionnelle de la densité -Density Functional Theory- (DFT)	21
II-1 Les approximations de base	22
II-1.1 Hamiltonien exact du cristal	22
II-1.2 Approximation Born-Oppenheimer	23
II-1.3 Approximation de Hartree	24
II-1.4 Approximation de Hartree-Fock	26
II-2 Présentation de la théorie fonctionnelle de la densité -DFT-	27
II-2.1 Introduction	27
II-2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	28
II-2.3 L'idée de Kohn et Sham	30
II-2.4 Equations de Kohn et Sham	32
II-2.5 Approximation de la densité locale (LDA)	33
II-2.6 Approximation du gradient généralisé (GGA)	36
II-3 Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel	36
II-4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	39
II-4.1 Présentation de la méthode FP-LAPW	39
II-4.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	39
II-4.3 Principe de la méthode FP-LAPW	43
II-4.3.1 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	45
II-4.3.2 Construction des fonctions radiales	46
Bibliographie.....	47

CHAPITRE III

(Résultats et interprétations)	49
III-1 Méthodes de calculs	50
III-2 Propriétés structurales des matériaux BaS et Ba _{1-x} V _x S	52
III-2.1 Présentation des structures	52
III-2.2 Paramètres structuraux	53
III-3 Structures électroniques et propriétés demi-métalliques ferromagnétiques des matériaux Ba _{1-x} V _x S	54
III-3.1 Structures de bandes	54
III-3.2 Densités d'états électroniques (D.O.S)	57
III-4 Propriétés magnétiques des matériaux Ba _{1-x} V _x S	62
III-4.1 Moments magnétiques	62
III-4.2 Paramètres d'échanges	63
Bibliographie.....	65
Conclusion	67
Publication.....	69

Liste des abréviations

DMS	Semiconducteurs magnétiques dilués
RKKY	Couplage de Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité
LDA	Approximation de densité locale
GGA	Approximation de gradient généralisée
APW	Méthode des ondes planes augmentées
LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées
FP-LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet
WIEN2k	Programme de calcul des propriétés du cristal des ondes planes augmentées + orbitales locales
GGA-WC	Approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen
GGA-PBE	l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof
GMR	La magnéto-résistance géante
MRAM	La mémoire vive magnétique
STT-RAM	Mémoire vive magnétique à effet de couple de transfert de spin
RKKY	Le couplage de Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida
DOS	Densité d'états électronique
DM	Demi-métallique
DMF	Demi-métallique ferromagnétique

Liste des figures

Figure I.1	Courbes de magnétorésistance à 4,2 K de multicouches Fe/Cr	08
Figure I.2	Les densités d'états électroniques d'un matériau demi-métallique avec une polarisation en spin de 100 %	11
Figure I.3	Le double échange entre les deux ions Mn^{+4} et Mn^{+3}	15
Figure I.4	Configurations magnétiques en fonction du type d'orbitale des cations voisins 3d et p de l'anion. L'angle entre les deux cations est fixé à 180°	16
Figure I.5	Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques	18
Figure II.1	Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système	37
Figure II.2	Potentiel « Muffin-Tin »	40
Figure III.1	Les variations des énergies totales en fonction des volumes des matériaux BaS et $Ba_{1-x}V_xS$. (a) BaS, (b) $Ba_{0.75}V_{0.25}S$, (c) $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ et (d) $Ba_{0.25}V_{0.75}S$	51
Figure III.2	Structures cristallines des matériaux BaS et $Ba_{1-x}V_xS$. (a) BaS, (b) $Ba_{0.75}V_{0.25}S$, (c) $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ et (d) $Ba_{0.25}V_{0.75}S$	52
Figure III.3	Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Ba_{0.75}V_{0.25}S$	56
Figure III.4	Les structures des bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Ba_{0.5}V_{0.5}S$	56

Figure III.5	Les structures des bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$	57
Figure III.6	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$	59
Figure III.7	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$	60
Figure III.8	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$	61

Liste des tableaux

Tableau III -1	Les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') des composés BaS, Ba _{0.75} V _{0.25} S, Ba _{0.5} V _{0.5} S et Ba _{0.25} V _{0.75} S	53
Tableau III -2	Les calculs des gaps demi-métalliques ferromagnétiques (E_{DMF}) et demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires des composés Ba _{0.75} V _{0.25} S, Ba _{0.5} V _{0.5} S et Ba _{0.25} V _{0.75} S	55
Tableau III -3	Moments magnétiques totaux et locaux par atome de V (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de Muffin-tin et dans les sites interstitiels des matériaux Ba _{0.75} V _{0.25} S, Ba _{0.5} V _{0.5} S et Ba _{0.25} V _{0.75} S	62
Tableau III -4	Les splittings d'échanges $\Delta_x^v(pd)$ et $\Delta_x^c(pd)$, et les constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des composés Ba _{0.75} V _{0.25} S, Ba _{0.5} V _{0.5} S et Ba _{0.25} V _{0.75} S	63

Introduction générale

Introduction générale :

La nature magnétique des impuretés de métaux de transition est l'origine du magnétisme dans les semiconducteurs dopés avec ces éléments. Ces composés forment une nouvelle classe de matériaux appelée semiconducteurs magnétiques dilués (Diluted Magnetic Semiconductors) (DMS). Les DMS à base de semiconducteurs de type II-VI ont été considérés comme des candidats potentiels pour le développement des applications de l'électronique de spin ou la spintronique, car ils montrent un caractère demi-métallique [1, 2], ainsi que la stabilité de l'état ferromagnétique à des températures supérieures à la température ambiante [3, 4].

Le développement de l'électronique de spin a commencé depuis la découverte de la magnétorésistance géante (Giant MagnetoResistance) (GMR) [5-8] à Orsay [9] et Jülich [10], qui a exploité l'influence des spins des électrons pour la conduction électrique dans des multicouches formés par des couches ferromagnétiques et non magnétiques alternées de Fe et Cr [11]. Les couplages d'échanges antiferromagnétiques inter-couches dans les multicouches Fe/Cr ont été découvertes par les expériences de P. Grünberg et al. [12], où ils ont pu modifier la direction de la magnétisation dans les couches magnétiques adjacentes de l'antiparallèle à l'orientation parallèle par l'application d'un champ magnétique [11]. Les mêmes résultats ont été trouvés par les expériences de G. Binash, P. Grünberg, et al. à Jülich [10]. Ces découvertes ont permis d'exploiter le transport, l'injection et le contrôle des courants de spin pour être utilisés dans plusieurs applications dans les dispositifs de la magnétorésistance géante et magnétorésistance tunnel, comme par exemple la mémoire vive magnétique à effet de couple de transfert de spin (Spin-Transfer Torque-Magnetic Random Access

Memory) (STT-RAM), capteurs, transistors à spin, concepteur de micro-ondes, dispositifs logiques et quantiques [8].

Récemment, les chercheurs ont attiré beaucoup d'attention aux DMS, car ses porteurs de charge sont exploités facilement afin de produire des composés demi-métalliques ferromagnétiques innovants pour les applications de la spintronique. Les DMS ferromagnétiques permettent de contrôler à la fois la charge électronique et les degrés de liberté de spin, ce qui les rends intéressants pour une large gamme d'applications, notamment les capteurs magnétiques, les dispositifs optiques, les dispositifs de stockage et de traitement de l'information [13].

Le sulfure de baryum (BaS) appartient au groupe de chalcogénures de baryum BaX ($X = S, Se$ et Te), qui sont des matériaux importants sur le plan technologique et ont de nombreuses applications dans le domaine de la microélectronique telles que les diodes électroluminescentes, les diodes laser et les dispositifs magnéto-optiques [14]. Le composé BaS cristallise dans la phase rock-salt de type NaCl (B1) dans les conditions ambiantes [15-17]. Il a fait l'objet de nombreuses études en raison de sa grande bande interdite et de sa largeur de bande de valence [18].

Récemment, plusieurs travaux théoriques de premier principe ont été réalisés sur l'étude des propriétés électroniques et l'origine du magnétisme dans les DMS basés sur les semiconducteurs de type II-VI, citons à titre d'exemple les études suivantes : les séléniures alcalino-terreux (ASe: $A = Mg, Ca, Sr$ et Ba) dopés avec des éléments non magnétiques sp (B, C et N) [19], les composés demi-métalliques ferromagnétiques SrS, SrSe et SrTe dopé au vanadium (V) [20], le ZnS dopé au chrome (Cr) à la concentration de 50% [21], les composés ferromagnétique $Be_{0.75}V_{0.25}Z$ ($Z = S, Se$ et Te) [22]

et les demi-métalliques ferromagnétiques $X_{0.75}Eu_{0.25}O$ ($X = Ca, Sr$ et Ba) à base de terres rares Eu [23].

Dans cette thèse, nous avons déterminé les propriétés électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques ainsi que les couplages d'échanges magnétiques des composés $Ba_{1-x}V_xS$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Nous avons investigué les propriétés précitées à l'aide des calculs de premier principe tels que la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) (DFT) [24,25] et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) (FP-LAPW) avec l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [26], introduits dans le code WIEN2k [27].

Nous avons présenté notre travail en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons exposé une étude bibliographique sur les semiconducteurs magnétiques dilués et les différents types d'interaction d'échange ainsi que la spintronique et les matériaux demi-métalliques. Le deuxième chapitre a été relativement consacré aux divers approximations de l'énergie totale d'un système électronique en interaction telles que les approximations de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock nécessaires pour la reformulation de la DFT [24, 25], ainsi que la méthode FP-LAPW. Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les détails des méthodes utilisées dans nos calculs, les résultats, les discussions et les interprétations des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux BaS et $Ba_{1-x}V_xS$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Nous avons terminé notre étude par une conclusion générale sur les propriétés précitées et prédiction de l'utilisation des composés $Ba_{1-x}V_xS$ comme des candidats potentiels pour les applications de l'électronique de spin.

Bibliographie

- [1] Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Djedid, A., Yakoubi, A., Barkat, Y., Ould Kada, M., Sayede, A., Hamada, L.: *J. Supercond. Nov. Magn.* 27, 293–300 (2014)
- [2] Mokaddem, A., Doumi, B., Sayede, A., Bensaid, D., Tadjer, A., Boutaleb, M.: *J. Supercond. Nov. Magn.* 28, 157–164 (2015)
- [3] Sato, K., Katayama-Yoshida, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L485–L487 (2001)
- [4] Wu, S.Y., Liu, H.X., Gu, L., Singh, R.K., Budd, L., van Schilfgaarde, M., McCartney, M.R., Smith, D.J., Newman, N.: *Appl. Phys. Lett.* 82, 3047–3049 (2003)
- [5] Ellsworth, D., Lu, L., Lan, J., Chang, H.C., Li, P., Wang, Z., Hu, J., Johnson, B., Bian, Y.Q., Xiao, J., Wu, R.Q., Wu, M.Z.: *Nat. Phys.* 12, 861–866 (2016)
- [6] Kajiwara, Y., Harii, K., Takahashi, S., Ohe, J., Uchida, K., Mizuguchi, M., et al., *Nature* 464(7286), 262–266 (2010)
- [7] Uchida, K., Xiao, J., Adachi, H., Ohe, J., Takahashi, S., Ieda, J., et al.: *Nat. Mater.* 9, 894 (2010)
- [8] Zhanga, W., Gao, W., Zhanga, X., Lia, Z., Lu, G. : *Appl. Surf. Sci.* 434, 643–668 (2018)
- [9] Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J.: *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988)
- [10] Binash, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W.: *Phys. Rev. B* 39, 4828 (1989)
- [11] Fert, A.: *Thin Solid Films* 517, 2–5 (2008)
- [12] Grünberg, P., Schreiber, R., Young, Y., Brodsky, M.B., Sowers, H.: *Phys. Rev. Lett.* 57, 2442 (1986)
- [13] Mahmood, Q., Alay-e-Abbas, S. M., Hassan, M., Noor, N. A.: *J. Alloys Compd.* 688, 899–907 (2016).

- [14] Durandurdu, M.: *Chemical Physics* 367, 80 (2010)
- [15] Dadsetani, M., Pourghazi, A.: *Phys. Rev. B* 73, 195102 (2006)
- [16] Cheng, Y., Lu, L.Y., Jia, O.H., Chen, X.R.: *Chin. Phys. B* 17, 1355 (2008)
- [17] Lu, L.Y., Tan, J.J., Jia, O.H., Chen, X.R.: *Physica B* 399, 66 (2007)
- [18] Ruoff, A. L., Grzybowski, T. A.: in *Solid State Physics Under Pressure*, ed. S. Minomura, Terra Scientific, Tokyo (1985)
- [19] Yogeswari, M., Kalpana, G.: *Comp. Mater. Sci.* 54, 219 (2012)
- [20] Doumi, B., Mokaddem, A., Dahmane, F., A., Sayede, Tadjer, A.: *RSC Adv.* 112, 92328 (2015)
- [21] Huang, Y., Jie, W., Zhou, Y., Zha, G.: *J. Mater. Sci. Technol.* 30, 234 (2014)
- [22] Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Dahmane, F., Mogulkoc, Y., Tadjer, A.: *Superlattices Microstruct.* 88, 139-149 (2015)
- [23] Jun, L., Xiao-Lan, Y., Wei, K.: *Solid State Commun.* 242, 11 (2016)
- [24] Hohenberg, P., Kohn, W.: *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964)
- [25] Kohn, W., Sham, L.J.: *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965)
- [26] Wu, Z., Cohen, R.E.: *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006)
- [27] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: *WIEN 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. In: Schwarz, K. (ed.). *Techn. Universität, Wien, Austria* (2001)

Chapitre I

Semiconducteurs magnétiques

I-1 L'électronique de spin (spintronique) :

Au cours de la dernière décennie, un moderne domaine de l'électronique appelé spintronique a consacré une attention considérable au contrôle et l'ingénierie du degré de liberté du spin de l'électron [1, 2]. Les chercheurs s'intéressent au concept du spin de l'électron pour l'utilisé dans les dispositifs électroniques depuis la découverte de la magnétorésistance géante (Giant Magnetoresistance) (GMR) en 1988 dans des multicouches magnétiques composées de couches alternées de métaux ferromagnétiques (F) et non magnétiques (N) montrée par la Figure I.1 [3, 4]. La magnétorésistance est le changement de la résistance d'un dispositif qui est influencé par le champ magnétique, quand l'effet de la magnétorésistance est très important, il est appelé la magnétorésistance géante (GMR) [5].

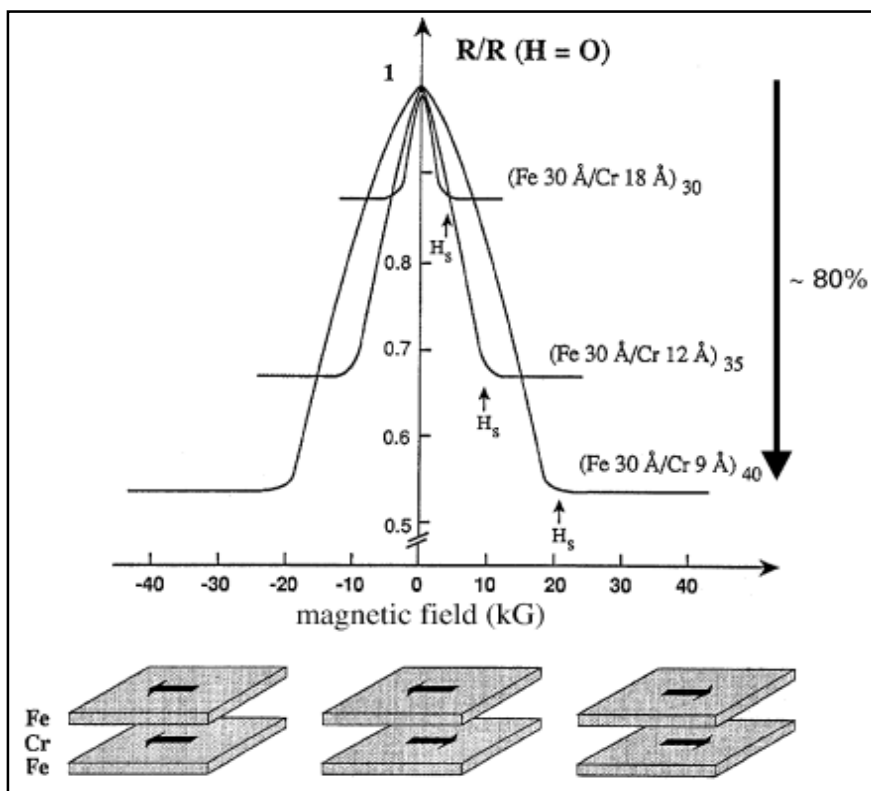


Figure I.1 : Courbes de magnétorésistance à 4,2 K de multicouches Fe/Cr [3].

La GMR a été découverte en 1988 par Baibich, et al. [6] pour un système magnétique de multicouches (empilement de couches) Fe/Cr avec des épaisseurs individuelles de l'ordre de 1 nm. Dans ces multicouches et pour certaines épaisseurs de l'inter-couche de Cr, les aimantations des couches de Fe adjacentes sont orientées de manière antiparallèle par un couplage d'échange inter-couche antiferromagnétique [6]. En appliquant un champ magnétique, la résistance du multicouche décroît considérablement, lorsque les aimantations des deux couches s'alignent progressivement dans la direction du champ comme le montre la Figure I.1 [7].

La découverte de la GMR a déclenché une vaste activité de recherche dans ce domaine afin de comprendre l'origine de ce phénomène physique et d'exploiter son potentiel technologique. Une période remarquablement courte, une décennie seulement, se situe entre la découverte de l'effet de la GMR et sa première réalisation commerciale sous la forme de capteurs à champ magnétique et de têtes de lecture dans le disque dur [8, 9]. De nos jours, le domaine d'application réussie de la technologie de la GMR est remarquable; les applications dans l'industrie aéronautique ou automobile, les essais de matériaux non destructifs, les fonctionnalités de la boussole dans les téléphones mobiles et les techniques biomédicales telles que la mesure biométrique des yeux et des biocapteurs, par exemple, pour la détection de virus [8-10].

La spintronique a infiltré presque tous les appareils ménagers sous la forme de capteurs de tête de lecture pour les disques durs qui résident tous les ordinateurs de bureau et les ordinateurs portables. Dans la technologie actuelle des dispositifs de stockage et traitement de l'information, la mémoire vive magnétique (Magnetic Random Access Memory) (MRAM) et la mémoire vive magnétique à effet de couple de transfert de spin (Spin-Transfer Torque-

Magnetic Random Access Memory) (STT-RAM) remplacent rapidement la mémoire vive magnétique statique (SRAM). Les travaux actuels sur la spintronique dans la plupart des sociétés et constructeurs de semiconducteurs sont fondés sur le développement de la STT-MRAM perpendiculaire, en tant que mémoire universelle capable de concurrencer les mémoires classiques et de les surpassées dans plusieurs métriques clés. Plusieurs idées novatrices sont présentées où la spintronique peut avoir un impact en raison du caractère unique de ces concepts. La logique et le stockage nano-magnétiques peuvent offrir des densités extrêmement élevées à très basse puissance. Les oscillateurs à transfert de spin constituent une approche très nouvelle de la reconnaissance de ce modèle qui peut être pertinente pour la gestion des données volumineuses. Le spin de l'électron peut également être sur le chemin critique du calcul quantique ou de la communication, et un autre changement révolutionnaire dans la façon dont nous traitons l'information [11].

I-2 Matériaux demi-métalliques :

Le concept demi-métallique a été introduit pour la première fois en 1983 par De Groot et al. [12], qui ont trouvé dans leur recherche que le composé NiMnSb révèle un caractère demi-métallique avec une polarisation en spin de 100 %. La polarisation d'un matériau résulte de la différence de contribution de la densité d'état électronique (DOS) au niveau de Fermi entre les spins majoritaires et minoritaires. La polarisation (P) est déterminée à partir de l'expression suivante [12]:

$$P = \frac{N^{\uparrow}(E_F) - N^{\downarrow}(E_F)}{N^{\uparrow}(E_F) + N^{\downarrow}(E_F)} 100 \dots\dots\dots (I.1)$$

où $N^\uparrow(E_F)$ et $N^\downarrow(E_F)$ sont les densités d'états électroniques au niveau de Fermi des spins majoritaires et minoritaires, respectivement. Dans un demi-métal, l'effet de l'échange ferromagnétique divise (splits) les deux directions de spins, ce qui forme des canaux d'électrons de spins polarisés, l'un est métallique où sa DOS domine le niveau de Fermi (E_F), tandis que l'autre canal est isolant ou semiconducteur où sa DOS égale à zéro à E_F , qui conduit à une polarisation $P = 100\%$ (Figure I.2) [13].

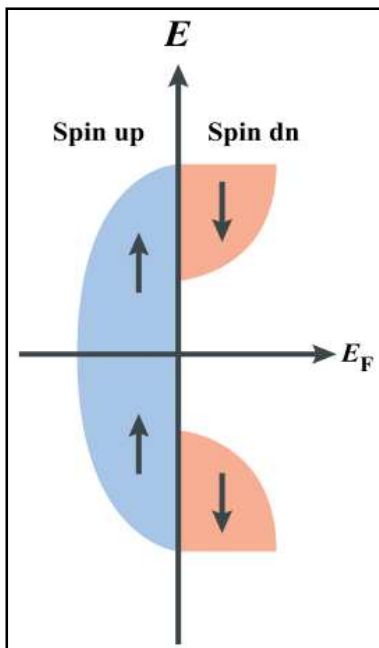


Figure I.2 : Les densités d'états électroniques d'un matériau demi-métallique avec une polarisation en spin de 100 % [13].

Le développement de la spintronique est devenu une préoccupation de grande importance dans le domaine des matériaux magnétiques [14]. Récemment, les composés demi-métalliques et magnétiques attirent beaucoup l'attention car ils sont des candidats promoteurs pour des nouvelles fonctionnalités de diode, de capteur, de vanne de spin et de filtre de spin

pertinentes pour les applications de spintronique et d'électronique moléculaire [15].

I.3 Semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) :

Les semiconducteurs magnétiques dilués (Diluted Magnetic semiconductors) (DMS) sont des alliages obtenus à partir de semiconducteurs non magnétiques traditionnels dopés par une faible concentration d'ions magnétiques de métaux de transition ou de terres rares, qui révèlent des nouvelles propriétés électroniques et magnétiques générées par les interactions d'échanges des spins introduits dans les semiconducteurs non magnétiques [16-20].

La dénomination diluée est apparue dans les semiconducteurs ferromagnétiques depuis le début des années 1990, quand les chercheurs ont attiré beaucoup d'attention aux DMS à base des semiconducteurs de type III-V dopés par les éléments magnétiques. En 1991, une nouvelle classe de DMS à base des semiconducteurs III-V ont été préparés en utilisant l'épitaxie par jet moléculaire tel que le composé InMnAs. Le InMnAs est élaboré à partir du semiconducteur InAs dans lequel un nombre non négligeable de cations non magnétiques (In) est remplacé par des ions magnétiques de manganèse (Mn). Ce DMS montre un caractère ferromagnétique produit par les trous dû au comportement du Mn comme un accepteur dans le semiconducteur hôte InAs [21]. A la fin des années 90, il a été montré que le semiconducteur non magnétique GaAs de type III-V pourrait être rendu ferromagnétique par le dopage des atomes de métaux de transition de manganèse (Mn) et que sa température de Curie estimée T_c est de 110 K [22]. Les DMS ont fait l'objet d'une attention toute récente, car ils permettent d'exploiter facilement les porteurs de charge dans les semiconducteurs afin de produire des matériaux

demi-métalliques ferromagnétiques utiles pour les applications de la spintronique. Les semiconducteurs magnétiques permettent de contrôler à la fois la charge électronique et les degrés de liberté de spin, ce qui les rends intéressants pour une large gamme d'applications, notamment les capteurs magnétiques, les dispositifs optiques, les dispositifs de stockage et de traitement de l'information [23].

I-4 Interactions magnétiques dans les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) :

L'interaction magnétique dans les DMS se produit par l'interaction des états électroniques de deux systèmes; un qui contient les états délocalisés du semiconducteur et l'autre qui comporte les états délocalisés des atomes magnétiques [24]. Par conséquent, nous pouvons distinguer deux types d'interactions. L'interaction d'échange (sp-d) entre les états électroniques de valence et conduction et les états impuretés magnétiques, qui sont responsable notamment de l'effet Zeeman géant résultant par l'application d'un champ magnétique. L'interaction d'échange (d-d) entre les états d des impuretés magnétiques, qui résulte du couplage magnétiques entre les moments magnétiques localisés des impuretés.

I-4.1 L'interaction d'échange sp-d :

L'interaction d'échange sp-d est due au couplage entre les états d des impuretés localisés dopés des éléments de transition et les états délocalisés (s) des bandes de conduction ou les états (p) délocalisés des bandes de valence. Cette interaction est déterminée à partir de l'Hamiltonien de Heisenberg décrit par l'expression suivante [25]:

$$H_{ech} = \sum_{R_j} J(R_i - r) S_i S_j \quad (I.1)$$

où S_i représente le spin de impureté magnétique, qui est situé à la position (R_i) , s est le spin du porteur délocalisé situé en position (r) et J est l'interaction d'échange entre les porteurs délocalisés et les électrons de l'impureté magnétique. L'opérateur de spin (S_i) peut être remplacé par sa moyenne thermodynamique $\langle S \rangle$ en se basant sur l'approximation du champ moléculaire des ions de (MT) étant répartis aléatoirement, l'ordre cristallographique de la structure blende de zinc est brisé. Par exemple dans une structure blende de zinc l'ordre cristallographique est détruit car les ions métalliques distribués aléatoirement. Donc, par l'utilisation de l'approximation du cristal virtuel, on peut remplacer la somme sur les sites des métaux de transition par une moyenne sur tous les sites cationiques multipliée par la concentration (x) du métal de transition, par conséquent l'Hamiltonien devient:

$$H_{ech} = \sum_R J(R - r) \langle S \rangle s \quad (I.2)$$

L'interaction entre les états d des électrons localisés du métal de transition et les porteurs de la bande de conduction ou de valence, peut être décrite par l'Hamiltonien d'échange suivant :

$$H_{ech} = -x N_0 \alpha \langle S \rangle s \quad (I.3)$$

$$H_{ech} = -x N_0 \beta \langle S \rangle s \quad (I.4)$$

où (x) est la concentration de l'ion magnétique de transition, $\langle S \rangle$ et s représentent les spins des porteurs localisés et délocalisés parallèles au champ magnétique, respectivement. L'interaction s-d est décrite par la constante d'échange $N_0 \alpha$, tandis que l'interaction p-d est représenté par $N_0 \beta$. Généralement le paramètre $N_0 \alpha$ est positif et le $N_0 \beta$ est négatif plus élevé en valeur absolue que $N_0 \alpha$, qui indiquent respectivement que l'interaction est ferromagnétique et antiferromagnétique.

I-4.2 Le double échange :

G. H. Jonker et J. H. van Santen [26, 27] ont constaté que les composés $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ à base de manganite LaMnO_3 substitué par des cations (A) alcalino-terreux divalent, montrent une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique. Ce comportement peut être expliqué par le mécanisme de double échange de Zener [28], qui suppose que les ions d'oxygène assurent le transport des électrons entre les cations de manganèse de Mn^{3+} et Mn^{4+} séparés par une grande distance, où l'échange direct (cation-cation) entre eux est nul. La Figure I-3 représente cette situation avant et après le transfert des électrons, où le minimum de l'énergie du système est obtenu lorsque la configuration des spins de l'ion de manganèse voisin sera parallèle. Par conséquent, des interactions ferromagnétiques résultent dans ce cas, qui conduisent en même temps à une délocalisation des états électroniques.

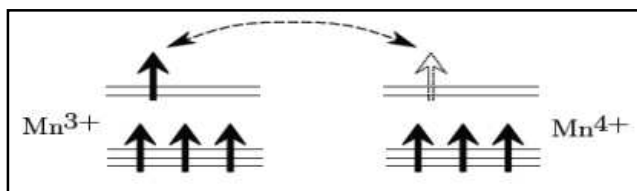


Figure I.3 : Le double échange entre les deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} .

I-4.3 Le super-échange :

Le couplage antiferromagnétique induit par l'interaction de super-échange a été démontré dans les cristaux de LaMnO_3 [26], il a été introduit par Goodenough et al. [29], conduisant aux règles de Goodenough-Kanamori. Si un ion de métal de transition est situé dans un environnement du champ cristallin créé par les ions négatifs, ses états 3d subissent une levée de dégénérescence et se divisent en deux groupes d'états séparés par l'énergie du champ cristallin. Lorsque le champ cristallin a une symétrie octaédrique, le

premier groupe est formé par un triplet d'états de base énergie appelé t_{2g} et l'autre groupe de haute énergie appelé e_g .

Cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

Cation	Description
	Orbitales t_2 à demi-remplies et une orbitale e_g à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.
	Orbitales t_2 à demi-remplies et une orbitale e_g vide pointant dans la direction de l'anion.

Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

Figure I.4 : Configurations magnétiques en fonction du type d'orbitale des cations voisins 3d et p de l'anion. L'angle entre les deux cations est fixé à 180°

Les différentes configurations magnétiques entre les moments magnétiques des cation-anion-cation pour un angle de 180° sont montrées par la Figure I.4. Dans le premier cas où les deux cations possèdent des états demi-remplis e_g qui s'orientent suivant la direction de l'anion, selon la règle de Hund le couplage est directe et conduit à une configuration antiferromagnétique. Le deuxième cas où des états e_g sont totalement vides, la

configuration est aussi antiferromagnétique mais elle est très faible. On peut supposer que la probabilité d'existence des électrons dans les niveaux vides e_g pour les deux cations est identique et elle n'est pas nulle, conduisant au premier cas, mais dans un temps très court. C'est pour cette raison que l'antiferromagnétisme dans ce deuxième cas est très faible. En revanche, pour le troisième cas où l'un des cations possède des états e_g demi-remplis et l'autre comporte des états e_g totalement vides, l'électron peut probablement déplacer d'un cation à l'autre à condition que les deux états aient des spins parallèles. Ce phénomène de déplacement virtuel de l'électron crée une interaction ferromagnétique faible. Dans un système cristallin de symétrie tétraédrique comme les semiconducteurs de type II-VI de structure blende de zinc dopés par les atomes de métaux de transition, ces ions se substituent aux sites cationiques (II). Par conséquent, les positions des énergies des états e_g et t_{2g} sont inversées par rapport à l'environnement octaédrique. Notamment, le même raisonnement peut être appliqué pour l'interprétation de l'origine du magnétisme dans ce cas. Il est évident que la nature du couplage dépend également de l'angle entre les cations magnétiques, ainsi que de leur concentration. Donc, le super-échange n'est pas besoin de l'existence des électrons délocalisés, et nous pouvons trouver pour des situations qu'une telle concentration ainsi qu'un angle peuvent donner lieu à une interaction ferromagnétique [29].

I-4.4 Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :

Le mécanisme appelé le RKKY a tiré son nom des chercheurs Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida qui ont expliqué en détails les différentes interactions magnétiques dans leurs recherches [30-32]. Ils ont constaté que les états électroniques partiellement remplis origines du moment magnétique, sont des orbitales profondes et ainsi le mécanisme qui explique

le ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut pas être appliqué dans ce cas [30-32].

Le mécanisme RKKY explique l'interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés des états 4f des terres rares, induit par l'intermédiaire des états des électrons de la bande de conduction. La Figure I.5 montre que le caractère du couplage magnétique pour ce modèle, dépend de la distance entre les deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique.

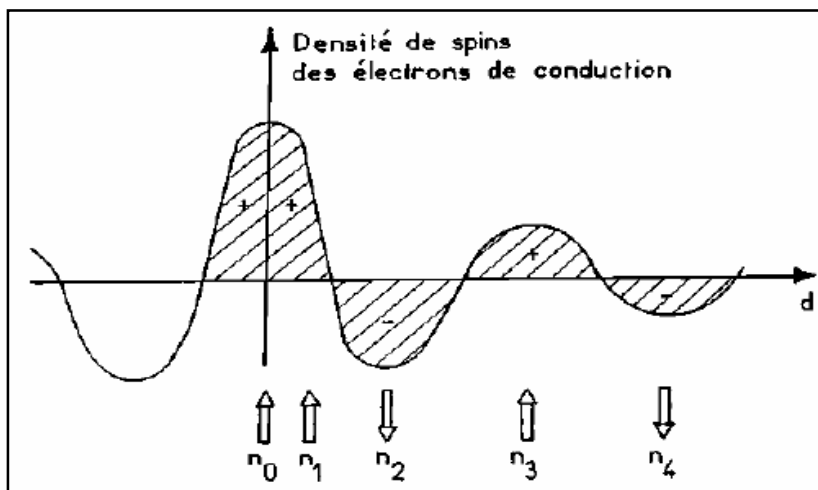


Figure I.5 : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement (d) de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques

Le mécanisme du magnétisme dans les couches minces a été expliqué par le couplage RKKY. Ce modèle a été utilisé pour interpréter le couplage magnétique entre deux couches minces de métaux ferromagnétiques séparées par une couche mince d'un métal non-magnétique, produisant un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique selon l'épaisseur de la couche non-magnétique [33].

Bibliographie

- [1] Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., Von Molnar, S., Roukes, M.L., Yu Chtchelkanova, A., Treger, D.M.: *Science* 294(5546), 1488–1495 (2001)
- [2] Babanlı, A.M., Ibragimov, B.G.: *Superlattice. Microst.* 111 (2017) 574-578
- [3] Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., Van Dau, F.N., Petroff, F., Etienne, P., et al. *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988)
- [4] Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W. , *Phys. Rev. B* 39, 4828 (1989)
- [5] Djamal, M., Ramli.: *Procedia Engineering* 32, 60–68 (2012)
- [6] Grünberg, P., Schreiber, R., Pang, Y., Brodsky, M. B., Sowers, H.: *Phys. Rev. Lett.* 57(19), 2442–2445 (1986)
- [7] Barthélémy, A., Fert, A., Contour, J.-P., Bowen, M., Cros, V., De Teresa, J. et al. : *J Magn. Magn. Mater.* 242–245, 68–76 (2002)
- [8] Hartmann, U. *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance-Fundamentals and Industrial Applications*; Springer: Verlag/Berlin, Germany, (2000)
- [9] Ennen, I., Kappe, D., Rempel, T., Glenske, C., Hütten, A.: *Sensors*, 16(6), 904 (2016)
- [10] Krishna, V.D., Wu, K., Perez, A.M., Wang, J.-P.: *Front. Microbiol.* 7, 400 (2016)
- [11] Lu, J.W., Chen, E., Kabir, M., Stan, M.R., Wolf, S.A.: *Int. Mater. Rev.*, 61(7), 456–472 (2016)
- [12] De Groot, R.A., Mueller, F.M., Engen, P. G. van, Buschow, K.H.J.: *Phys. Rev. Lett.*, 50(25), 2024–2027 (1983)
- [13] Manna, K., Sun, Y., Muechler, L., Kübler, J., Felser, C.: *Nat. Rev. Mater.*, 3(8), 244–256 (2018)
- [14] Žutić, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: *Rev. Mod. Phys.*, 76(2), 323–410 (2004)

-
- [15] Requist, R., Baruselli, P. P., Smogunov, A., Fabrizio, M., Modesti, S., Tosatti, E.: *Nat. Nanotechnol.*, 11(6), 499–508 (2016)
- [16] Ohno, H., Munekata, H., Penney, T., von Molnár, S., Chang, L. L.: *Phys. Rev. Lett.*, 68(17), 2664–2667 (1992)
- [17] Ohno, H., Shen, A., Matsukura, F., et al. *Appl Phys Lett*, 69: 363-5 (1996)
- [18] MacDonald, A.H., Schiffer, P., Samarth, N.: *Nat. Mater*; 4: 195-202 (2005)
- [19] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, E.D. *Science* 287, 287(5455), 1019-1022 (2000)
- [20] Dietl, T. *Nat. Mater.*, 9(12), 965–974 (2010)
- [21] Ohno, H., Munekata, H., Von Molnár, S., Chang, L.L. *J. Appl. Phys.*, 69(8), 6103-6108 (2010)
- [22] Ohno, H.: *Science*, 281(5379), 951–956 (1998)
- [23] Mahmood, Q., Alay-e-Abbas, S.M., Hassan, M., Noor, N.A. *J. Alloys Compd.* 688, 899 (2016)
- [24] Gaj, J. A., Kossut, J.: *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors. Springer Series in Materials Science. (Eds.). (2010)*
- [25] Bastard, G., Rigaux, C., Guldner, Y., Mycielski, J., Mycielski, A.: *J. Phys.* 39(1), 87–98 (1978)
- [26] Jonker, G.H., van Santen, J.H.: *Physica* 16, 337 (1950)
- [27] van Santen, J.H., Jonker, G.H.: *Physica* 16, 599 (1950)
- [28] Zener, C.: *Phys. Rev.* 83, 299 (1951)
- [29] Goodenough, J.B., Wold, A., Arnotet, R.J., Menyuk. N.: *Phys. Rev*, 124, 373 (1961)
- [30] Ruderman, M.A., Kittel, C.: *Phys. Rev.* 96(1), 99–102 (1954)
- [31] Kasuya, T.: *Prog. Theor. Phys.* 16(1), 45-57 (1956)
- [32] Yoshida, K.: *Phys. Rev.* 106(5), 893–898 (1958)
- [33] Sato, K., Katayama–Yoshida, H.: *Physica E* 10 , 251 (2001)
-

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité
(Density Functional Theory) " DFT "

II-1 Les approximations de base :

II-1.1 Hamiltonien exact du cristal:

On considère un système en mécanique quantique possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons), l'Hamiltonien total (\hat{H}_T) associé à ce système, est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, \hat{T}_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, \hat{V}_T [1-5]:

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

L'opérateur Hamiltonien non relativiste total, peut s'exprimer plus précisément selon l'expression :

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

Dans laquelle les termes $\hat{T}_n, \hat{T}_e, \hat{V}_{n-e}, \hat{V}_{e-e}, \hat{V}_{n-n}$ correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{Énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive électron-électron}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Soit:

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \dots\dots(\text{II.3})$$

II-1.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport $M_n/m_n \approx 1800$, cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. Dans ce cas, la fonction d'onde totale du système $\psi_R(\vec{R}, \vec{r})$ peut, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux, $\Phi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $\psi_R(\vec{r})$ [6].

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \psi_R(\vec{r}) \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Dans le cadre de cette approximation nous pouvons alors considérer les électrons qui seront traités de façon adiabatique [1]. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$, et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies. Les conséquences de cette double simplification peuvent mesurer l'évolution des termes contenus dans l'Hamiltonien total du système (équation II.2 et II.3) et

le nouvel Hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer (équation II.5 et II.6) [5, 7, 8].

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

II-1.3 Approximation de Hartree :

Cette approximation est due à DOUGLAS HARTREE en 1928 [9, 10], qui consiste à supposer que chaque électron du système poly-électronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Il en ressort que chaque électron est soumis à un potentiel global, issu du potentiel de confinement, d'une part et des autres électrons, d'autre part. La fonction d'onde globale $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est ainsi décomposée en un produit de fonctions d'onde élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier [11]:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Dans cette approximation, les électrons sont considérés comme étant indépendants, chacun d'eux se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger relative à une particule, appelée équation de Hartree [12], s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

où :

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

$V_{ext}(\vec{r})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, $V_i(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [13]. Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons $\tilde{\rho}_j$ associée à chaque électron. Cette densité n'est autre que la probabilité de présence de l'électron.

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

La densité d'électrons $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ dans l'équation (II.10) est donnée par

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

Somme étendue aux N_e états mono-électroniques occupés.

En substituant les équations (II.9), (II.10) et (II.11) dans (II.8), s'obtient l'équation de Hartree pour un système mono-électronique:

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \dots\dots(\text{II.12})$$

Le potentiel de Hartree $V_i(\vec{r})$, donné par la relation (II.10), qui en détermine les fonctions d'onde monoélectroniques $\psi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II.11). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ autocohérent [11].

Pour trouver une solution autocohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états monoélectroniques occupés N_e mis en jeu est très

grand, la densité monoélectronique $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ est supposée égale à la densité électronique totale $\tilde{\rho}(\vec{r})$.

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 0}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

II-1.4 Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [14] a montré que les solutions de l'hamiltonien de l'expression (I.09) sont contradictoires avec le principe d'exclusion de PAULI, car les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = - \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock [15] ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée «déterminant de Slater» [16].

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{Ne}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_{Ne}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \dots\dots\dots(\text{II.15})$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

La fonction ψ donnée par l'équation (II.15) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [2] :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \psi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \dots (II.16)$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [17].

II-2 Présentations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

II-2.1 Introduction :

Une autre manière de formuler et de résoudre le problème de la structure électronique du solide est d'utiliser la théorie de fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) de Hohenberg et Kohn [3] qui consiste à écrire l'énergie totale du système des électrons en interactions comme une fonctionnelle de la densité électronique. La DFT est définie comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamental d'un système à N électrons [18].

La détermination des propriétés électroniques d'un système à N électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, où r_i représente la position de chaque électron i . La fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est solution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots(II.17)$$

Où l'hamiltonien H du système d'électrons (de masse m_e et charge e) en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, les noyaux étant considérés comme fixes, est la somme de trois termes :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_i^N V(r_i)}_{V_{ext}(r)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} \dots\dots\dots (II.18)$$

Dans l'équation (II.18), T désigne l'énergie cinétique du système et V_{ee} , le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe, $V_{ext}(r)$ est dans le cas présent le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (repérés par un indice α) :

$$V(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}$$

La résolution de l'équation (II.17) devient très vite complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons, V_{ee} . La DFT constitue donc, en quelque sorte, une alternative à ce problème.

II-2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [3], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

Théorème 1:

La densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(r) = N \int \Psi_{GS}^*(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{GS}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N \dots \text{(II.19)}$$

détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(r)$.

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système (La fonction d'onde GS du système doit être normalisée dans II.19), et par conséquent la densité de charge, n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [19].

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde, elle est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn [20, 21] découle du premier théorème est reconsidère le principe variationnel d'énergie en fonction de la densité électronique. Il suppose l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité, $F[\rho]$, indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$, qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \Psi_{GS}^{[\rho]} | T + V_{ee} | \Psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \dots \dots \dots \text{(II.20)}$$

Où $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int dr V_{ext}(r) \rho(r) \dots\dots\dots(\text{II.21})$$

et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de $E[\rho]$, où $\rho(r)$ est normalisée par $\int dr \rho(r) = N$, est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (Eq. II.19). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $F[\rho]$ [3, 22].

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (eq II.17). La DFT suppose que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$.

II-2.3 L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [23], de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales ψ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales ψ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \dots\dots\dots(\text{II.22})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales ψ_i :

$$T_s(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \Delta \psi_i(r) dr \dots\dots\dots(\text{II.23})$$

(L'indice s fait référence à une seule particule)

A partir de la densité (II.22), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree):

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \dots\dots\dots(\text{II.24})$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \dots\dots\dots(\text{II.25})$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation (Eq. II.25) contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn exprime que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)V^{ext}(r) dr \dots\dots(\text{II.26})$$

où la densité électronique est définie par l'expression (II.22).

II-2.4 Equations de Kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans la relation (II.26), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à $\rho(r)$, mais par rapport aux orbitales [24]. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme). Il faut donc contraindre

$$\int \psi_i^*(r) \Delta \psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad \dots\dots\dots (II.27)$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr ,$$

Où les coefficients ε_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de $E(\rho)$ avec les contraintes (Eq. II.27) est ensuite donné par la solution :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \quad \dots\dots\dots (II.28)$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \dots\dots\dots (II.29)$$

Comme le potentiel $V^{eff}(r)$, appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (II.28) est hermitique.

Donc la matrice ε_{ij} est hermitique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham [25]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \epsilon_{ij} \psi_i \dots\dots\dots(\text{II.30})$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon auto-cohérente les équations de Kohn-Sham (Eq. II.30). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono-électroniques. Après résolution des équations (II.30), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par [30]:

$$E_{GS} = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr$$

Le potentiel exprimé dans l'équation (II.29) qui apparaît sous la forme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots(\text{II.31})$$

$V_{xc}(r)$: est le potentiel d'échange et de corrélation

II-2.5 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ [37, 11] (Eqs. II.25 et II.29) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr , \dots\dots\dots(\text{II.32})$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho)$, désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (Eq. II.31) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}^{LDA}(r) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \dots\dots\dots(\text{II.33})$$

La résolution autocohérente des équations (II.33) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA.

La fonction $\varepsilon_{xc}(\rho)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [22]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \dots\dots\dots(\text{II.34})$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [27]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique, de $\varepsilon_c(\rho)$ [22]. Il existe ainsi différentes paramétrisations, numériques ou analytiques, de $\varepsilon_c(\rho)$. L'une d'elles est plus connue des utilisateurs de programmes de diffusion multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [26].

Utiliser l'approximation de la densité locale (Eq. II.32) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune $\varepsilon_c(\rho) dr$ électrons, puis étendue sur tout l'espace les contributions individuelles $\varepsilon_c(\rho) \rho(r) dr$. On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limité jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) [28, 29] et ceux de Moruzzi et al. (1978) [30] ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.

N.B : Bien avant la méthode LDA, Slater (1951) [31] proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock, en invoquant le modèle du gaz homogène d'électrons. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{x\alpha}(r) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \dots\dots (II.35)$$

avec le potentiel local X_α

$$V_{x\alpha}(r) = -\frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \dots\dots\dots (II.36)$$

Dans l'expression (II.36), α désigne un paramètre initialement égal à 1, qui par la suite, a été évalué de façon autocohérente pour tous les atomes neutres (Schwarz, 1972 [32]). Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α

était équivalente à leur approximation de la densité locale, si la corrélation était ignorée et si $\alpha = 2/3$. La méthode X_α peut donc être vue comme un formalisme de fonctionnelle de la densité, qui néglige la corrélation et qui utilise l'expression suivante pour l'énergie d'échange :

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha\left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \dots\dots\dots(II.37)$$

La dérivée fonctionnelle de (II.37) donne le potentiel de l'équation (II.36).

II-2.6 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en r . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA) [12]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction f_{xc} qui dépend de la densité en r , et du gradient de la densité en r :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \dots\dots\dots(II.38)$$

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations de la GGA [21, 11]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

II-3 Procédure d'autocoherence du calcul du potentiel :

Le calcul d'un potentiel autocoherent, ou d'une densité électronique autocoherente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocoherente (Self consistent field « SCF ») [23]. La procédure habituelle est décrite sur le schéma de la figure II.1.

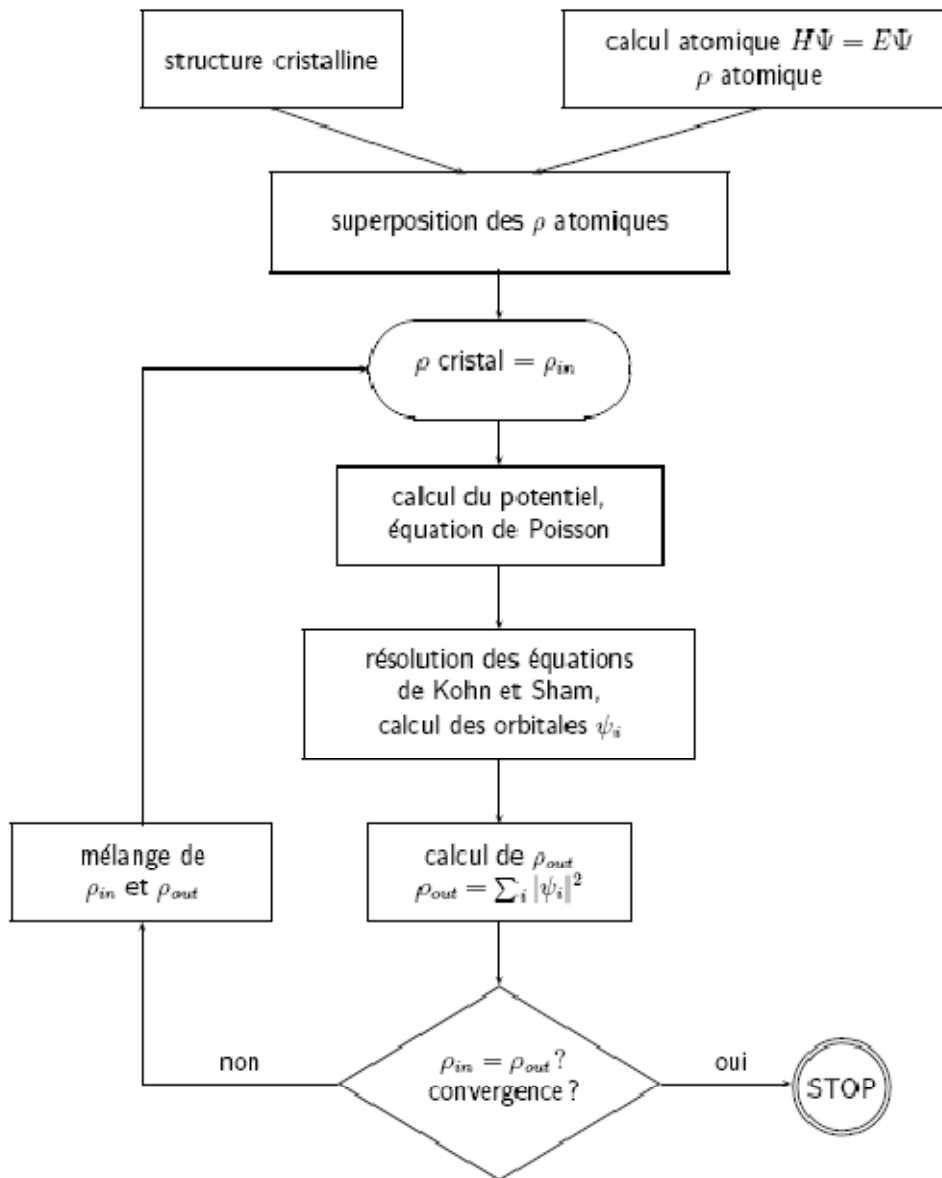


Figure II.1 : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par

un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle ρ_{in} , qui devient le point de départ du cycle d'auto-cohérence.

Le cycle d'auto-cohérence se déroule alors comme suit. A partir de ρ_{in} , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq. II.30), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres. Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales ψ_i de Kohn et Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} (Eq. II.22). On compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in} . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n ,$$

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où α est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand ρ_{out} est égal à ρ_{in} . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

NB: Lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas autocohérent, cela signifie que l'on s'arrête à la première itération.

II-4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

II-4.1 Présentation de la méthode FP-LAPW :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [33], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [13, 34].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [35] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous la forme suivante:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \dots\dots(\text{II.39})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « Full-Potential LAPW »

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II-4.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [13]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases

différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).

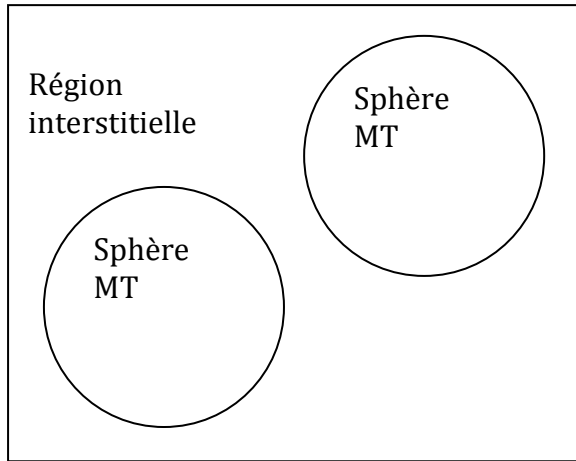


Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin »

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II.40})$$

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

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \dots\dots\dots(\text{II.41})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_ℓ l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.41) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [33] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} + U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \dots\dots\dots(\text{II.42})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.42) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_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 $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients $A_{\ell m}$ doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(K + g | R_\alpha) Y_{\ell m}^*(K + G) \dots\dots\dots(\text{II.43})$$

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

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_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 $U_\ell(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de (II.43). En effet, suivant la valeur du paramètre E_ℓ , la valeur de $U_\ell(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [36] et par Andersen [33]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II-4.3 Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW [25, 37, 38, 39], les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_ℓ sont définies comme dans la méthode APW (II.41) et la fonction $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r\dot{U}_\ell(r) = rU_\ell(r) \dots\dots\dots(\text{II.44})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} [A_{\ell m} U_\ell(r) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r)] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots(\text{II.45})$$

où les coefficients $B_{\ell m}$ correspondent à la fonction \dot{U}_ℓ et sont de même nature que les coefficients $A_{\ell m}$. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_ℓ diffère peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira la fonction radiale mieux que les fonctions

APWs. Par conséquent, la fonction U_ℓ peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_ℓ et de l'énergie E_ℓ .

$$U_\ell(E, r) = U_\ell(E_\ell, r) + (E - E_\ell)\dot{U}_\ell(E, r) + o((E - E_\ell)^2) \dots\dots\dots(\text{II.46})$$

Où $o((E - E_\ell)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-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, elle, très correctement les fonctions d'onde, tandis que la méthode FP-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 LAPWs 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 nulle à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_ℓ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [40] 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 FP-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 [41] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II-4.3.1 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_ℓ et \dot{U}_ℓ sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence [25, 39]. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit

être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II-4.3.2 Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT [25]. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW consiste à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_\ell(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cutoff G_{\max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Un choix judicieux consiste à prendre ce cutoff, tels que $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

Bibliographie

- [1] Born, M., Oppenheimer, J.R.: Ann. Phys. 87, 457 (1927)
- [2] Slater, J.C.: Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [3] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864–871 (1964)
- [4] Sólyom, J.: The Structure of Noncrystalline Solids. Fundamentals of the Physics of Solids, Vol. 1, Springer Berlin Heidelberg, 303–30 (2007)
- [5] Rössler, U.: Introduction. Solid State Theory, 1–13 (2004)
- [6] Quéré, Y.: Physique des matériaux: cours et problèmes, Vol. 10, Ellipses Marketing. Paris (1988)
- [7] Dahl, J.P.: Introduction to the Quantum World of Atoms and Molecules, World Scientific (2001)
- [8] Tinkham, M.: Group Theory and Quantum Mechanics, Dover Publications (2003)
- [9] Bethe, H.A.: Intermediate Quantum Mechanics. W. A. Benjamin, (1964)
- [10] Slater, J.C.: Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1, Mc Graw Hill, (1960)
- [11] Lannoo, M.: J. Phys, 44, 1355 (1983)
- [12] Hartree, D.R.: Proc. Cambridge. Philos. Soc. 24, 328 (1928)
- [13] Basdevant, J.L.: Mécanique Quantique, édition ellipse, Paris, (1986)
- [14] Fock, V.A.: Z. Phys. 15, 126 (1930)
- [15] Fock, V.A.: Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930)
- [16] Slater, J.C.: Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931)
- [17] Wigner, E.P.: Trans. Faraday Soc, 34, 678 (1938)
- [18] Vitos, L.: Computational quantum mechanics for materials engineers: the EMTO method and applications, Springer London, (2007)
- [19] Callaway, J., March. N.H.: Solid State Phys. 38, 135-221 (1984)
- [20] Perdew, J.P., Wang, Y.: in Electronic Structure of Solid 91 ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academia Verlag, Berlin, p11, (1991)
- [21] Bercke, A.D.: J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993)

-
- [22] Parr, R.G., Yang, W.: Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford university press New-York, (1989)
- [23] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. 140, A1133–1138 (1965)
- [24] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. 137(6A), A1697–A1705 (1965)
- [25] Singh. D.J.: Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994)
- [26] Hedin, L., Lundqvist, B.I.: J. Phys. C: Solid state Phys. 4, 2064-2083 (1971)
- [27] Ceperley, D.M., Alder, B.J.: Phys. Rev. Lett. 45, 566-569 (1980)
- [28] Zunger, A., Freeman, A. J.: Ground- and excited-state properties of LiF in the local-density formalism. Phys. Rev. B 16, 2901-2926 (1977)
- [29] Zunger, A., Freeman, A.J.: Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. Phys. Rev. B, 15, 5049-5065 (1977)
- [30] Moruzzi, V.L., Janak, J.F., Williams, A.R.: Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon, New York (1978)
- [31] Slater, J.C.: A simplification of the Hartree-Fock method. Phys. Rev. 81, 385-390 (1951)
- [32] Schwarz, K.: Optimization of the statistical exchange parameter α for the free atoms H to Nb. Phys. Rev. B, 5, 2466-2468 (1972)
- [33] Andersen, O.K.: Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)
- [34] Slater, J.C.: Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964)
- [35] Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M., Freeman, A.J.: Phys. Rev B 24, 864 (1981)
- [36] Koelling, D.D., Arbman, G.O.: J. Phys. F 5, 2041 (1975)
- [37] Weinert, M., Wimmer, E., Freeman, A.J.: Phys. Rev. B 26, 4571 (1982)
- [38] Jansen, H.J.F., Freeman, A.J.: Phys. Rev. B 30, 561 (1984)
- [39] Canning, A., Mannstadt, W., Freeman, A.J.: Comput. Phys. Commun. 130, 233–243 (2000)
- [40] Takeda, T., Kubler, J.: J. Phys. F 5, 661 (1979)
- [41] Singh, D.: Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)

Chapitre III

Résultats et interprétations

III-1 Méthodes de calculs :

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés à base de sulfure de baryum BaS dopé au vanadium (V) tels que les matériaux $Ba_{1-x}V_xS$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Nous avons investigué les propriétés précitées par l'utilisation des calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) (DFT) [1, 2] et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) (FP-LAPW) [3] introduite dans le code de WIEN2k [4], où le potentiel d'échange et corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé proposée en 2006 par Wu et Cohen (GGA-WC) [5]. Autour des sites atomiques, nous avons étendu les fonctions de base, et les potentiels en combinaisons d'harmoniques sphériques, c'est-à-dire un cutoff $l_{\max} = 10$ pour les sphères atomiques, et dans la région interstitielle en série de Fourier, ils sont étendues en ondes planes avec un cutoff $R_{MT} \cdot k_{\max} = 9$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères de muffin-tin) [3]. Nous avons pris les états des atomes tels que les états ($5p^6 6s^2$) de baryum (Ba), ($3s^2 3p^4$) de soufre (S) et ($4s^2 3d^3$) de vanadium (V) comme des états de valence car leurs énergies sont relativement élevées.

Nous avons pris les moyens des rayons de Muffin-tin pour les atomes Ba, V et S de sorte que les sphères de Muffin-tin ne se chevauchent pas. Nous avons effectué l'intégration sur les points k spéciaux de la zone de Brillouin par l'utilisation du maillage de Monkhorst et Pack [6, 7] de points k de $(4 \times 4 \times 4)$ pour les composés BaS, $Ba_{0.75}V_{0.25}S$ et $Ba_{0.25}V_{0.75}S$, et de $(4 \times 4 \times 3)$ pour le $Ba_{0.5}V_{0.5}S$. Les optimisations de ces structures méritent la convergence de chaque calcul self-consistant, qui nécessite la répétition du procédé d'itération jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge vers une valeur inférieure à 1 mRyd. En moyenne, entre sept et onze points spéciaux sont nécessaires pour atteindre cette convergence.

Nous avons trouvé les constantes des réseaux à partir des minimums des courbes des énergies totales données par la figure III.1 suivante :

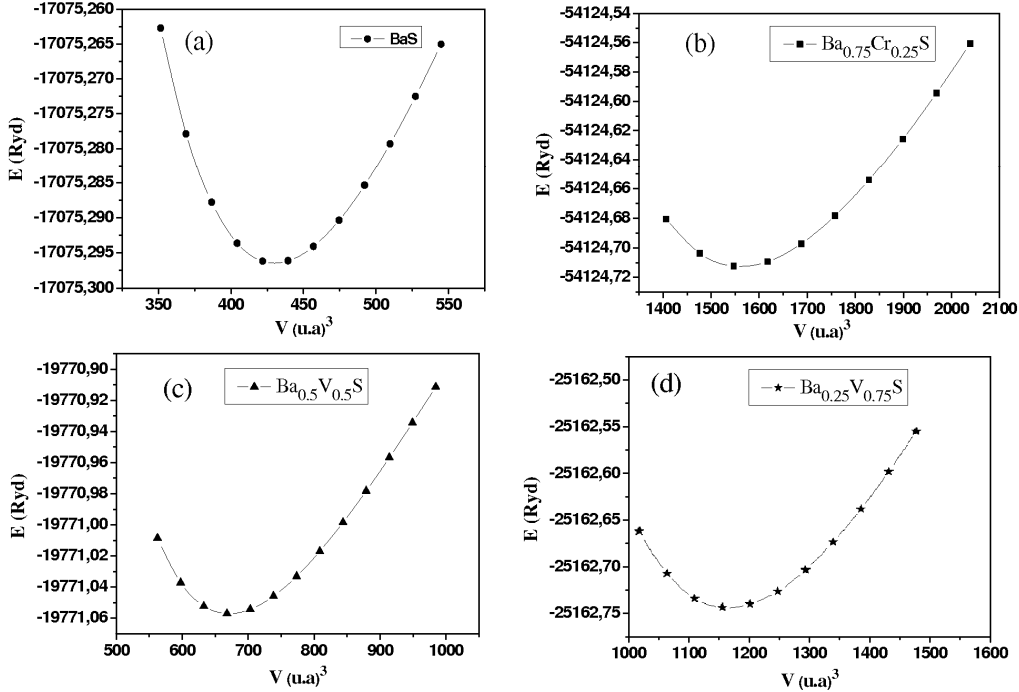


Figure III.1 : Les variations des énergies totales en fonction des volumes des matériaux BaS et $\text{Ba}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$. (a) BaS , (b) $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, (c) $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ et (d) $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$.

Les paramètres structuraux des matériaux BaS , $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ sont déterminés par l’ajustement des courbes des énergies totales en fonction des volumes par l’utilisation de l’équation de Murnaghan [8] donnée par la relation suivante :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right) \dots\dots\dots\text{(III.1)}$$

Le module de compressibilité (B) est calculé par l’expression suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots\dots\dots\text{(III.2)}$$

La dérivée du module de compressibilité (B') a été déterminée par la relation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right) - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \dots \text{(III.3)}$$

III-2 Propriétés structurales des matériaux BaS et Ba_{1-x}V_xS :

III-2.1 Présentation des structures :

Le composé de sulfure de baryum (BaS) appartient aux chalcogénures alcalino-terreux, qui cristallisent dans la phase de coordination octaédrique de type NaCl aux conditions ambiantes [9-11]. La structure rock-salt (B1) de BaS possède le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ No. 225, où l'atome Ba est situé en position (0, 0, 0) et l'atome S en position (0.5, 0.5, 0.5). Les composés Ba_{1-x}V_xS avec les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 sont obtenus par substitution d'un, deux et trois sites cationiques de Ba par des impuretés de vanadium (V) dans la super-cellule de 8 atomes Ba₄S₄. On obtient les structures cubiques de Ba_{0.75}V_{0.25}S pour $x = 0.25$ et de Ba_{0.25}V_{0.75}S pour $x = 0.75$ avec le groupe d'espace de $Pm\bar{3}m$ No. 221 et la structure tétragonale de Ba_{0.5}V_{0.5}S pour $x = 0.5$ avec le groupe d'espace de $P4/mmm$ No. 123. Les structures cristallines des quatre composés BaS, Ba_{0.75}V_{0.25}S, Ba_{0.5}V_{0.5}S et Ba_{0.25}V_{0.75}S sont représentées par la Figure III.2.

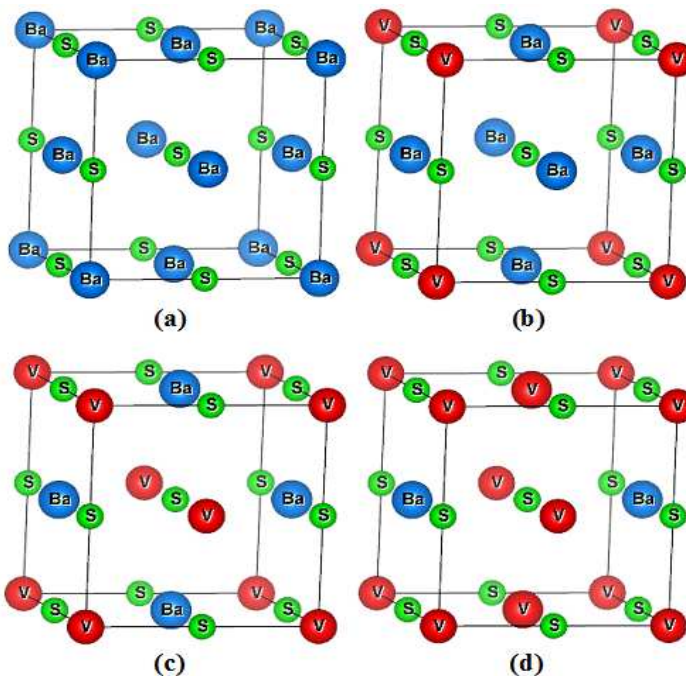


Figure III.2 : Structures cristallines des matériaux BaS et Ba_{1-x}V_xS.
 (a) BaS, (b) Ba_{0.75}V_{0.25}S, (c) Ba_{0.5}V_{0.5}S et (d) Ba_{0.25}V_{0.75}S.

III.2.2 Paramètres structuraux :

Nous avons calculé les paramètres structuraux en ajustant l'équation d'état de Murnaghan [8] qui décrit les variations des énergies totales en fonction des volumes à l'équilibre. Les résultats des paramètres structuraux des composés BaS et $Ba_{1-x}V_xS$ tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilité (B) et leurs premières dérivées (B') avec des données théoriques [12, 13] et expérimentales [14, 15], sont présentés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 :

Les paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') des composés BaS, $Ba_{0.75}V_{0.25}S$, $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ et $Ba_{0.25}V_{0.75}S$.

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
Nos calculs				GGA-WC
BaS	6.372	46.21	4.66	
$Ba_{0.75}V_{0.25}S$	6.111	50.00	4.63	
$Ba_{0.5}V_{0.5}S$	5.831	58.30	4.94	
$Ba_{0.25}V_{0.75}S$	5.473	77.38	5.47	
Autre calculs				
BaS	6.41 [12]	47.32 [12]	4.75 [12]	GGA-PBE
	6.316 [13]	49.6 [13]		LDA
	6.387 [14]	55.1 [15]	5.5 [15]	Expérimentale

Le paramètre de réseau obtenu $a = 6.372$ Å de BaS est proche de la valeur expérimentale de 6.387 Å [14] et il est en bon accord avec la valeur théorique 6.41 Å trouvé récemment par M. Durandurdu [12] avec l'approche GGA-PBE [16]. En outre, notre paramètre de réseau de BaS est meilleur que le résultat théorique de 6,316 Å de X. Zhou et al. [13] calculé avec l'approximation de la densité locale (LDA). Cela est dû à la meilleure performance de la méthode GGA-WC pour l'optimisation des constantes

de réseaux par rapport à l'approximation LDA. D'autre part, à cause de la différence entre les rayons atomiques de Ba et V, le paramètre de réseau du composé ternaire $Ba_{1-x}V_xS$ diminue en fonction de l'augmentation de la concentration x de l'impureté de vanadium (V). Par conséquent, le composé dopé $Ba_{1-x}V_xS$ devient plus dur lorsque la concentration en vanadium augmente. Nous avons constaté qu'il n'existe pas de travaux expérimentaux et théoriques sur les paramètres structuraux des composés ternaires $Ba_{1-x}V_xS$ afin de les comparés avec nos résultats.

III.3 Structures électroniques et propriétés demi-métalliques ferromagnétiques des matériaux $Ba_{1-x}V_xS$:

III.3.1 Structures de bandes :

Les structures de bandes polarisées en spin de $Ba_{0.75}V_{0.25}S$, $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ et $Ba_{0.25}V_{0.75}S$ sont représentées par les Figures III.3, III.4 et III.5, respectivement. Les bandes des spins minoritaires montrent que les trois composés sont caractérisés par un gap demi-métallique ferromagnétique (DMF) de type direct situé au point de haute symétrie Γ entre le minimum des bandes de conduction (MBC) et le maximum des bandes de valence (MBV). La petite partie du gap DMF située entre le niveau de Fermi E_F et le MBV détermine le gap demi-métallique (DM) (flip-gap), qui décrit l'énergie minimale nécessaire pour créer un trou dans les bandes de valence des spins minoritaires.

Les valeurs des gaps DMF (E_{DMF}) et des gaps DM (G_{DM}) des composés $Ba_{1-x}V_xS$ sont données par le Tableau III.2. Nous constatons que le gap demi-métallique ferromagnétique (E_{DMF}) diminue de $Ba_{0.75}V_{0.25}S$ vers $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ à cause de l'élargissement des états 3d (V) totalement vides des spins minoritaires dans le gap, cela est dû à l'augmentation de la concentration du vanadium (V). Nous avons remarqué que les bandes 3d (V) s'élargissent fortement dans gap dans le cas de la concentration $x = 0.75$, où le minimum

des bandes de conduction des spins minoritaires coupe E_F au point de haute symétrie Γ . Par conséquent, le $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ devient presque demi-métallique ferromagnétique.

Tableau III.2 :

Les calculs des gaps demi-métalliques ferromagnétiques (E_{DMF}) et demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires des composés $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$.

Composé	E_{DMF} (eV)	G_{DM} (eV)	Comportement
$\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$	1.882	0.636	DMF
$\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$	1.688	0.561	DMF
$\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$	-	-	Presque DMF

Les bandes de valence des spins majoritaires de $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ coupent le niveau de Fermi (E_F) aux points de haute symétrie X et M, résultant dans une nature métallique, tandis que les bandes des spins minoritaires montrent une bande interdite au niveau E_F . Par conséquent, les composés $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ sont demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin de 100 %, donc ils sont des candidats promoteurs pour les applications en spintronique.

Pour le composé $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$, les bandes des spins majoritaires sont métalliques en raison du chevauchement entre les bandes de conduction et de valence autour de E_F , mais les bandes des spins minoritaires sont presque semi-conductrices, car le minimum de la bande de conduction coupe légèrement E_F au point de haute symétrie Γ . Donc, le matériau $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ pour une concentration élevée $x = 0.75$ est presque demi-métallique et il ne peut pas être un candidat potentiel pour les applications de spintronique.

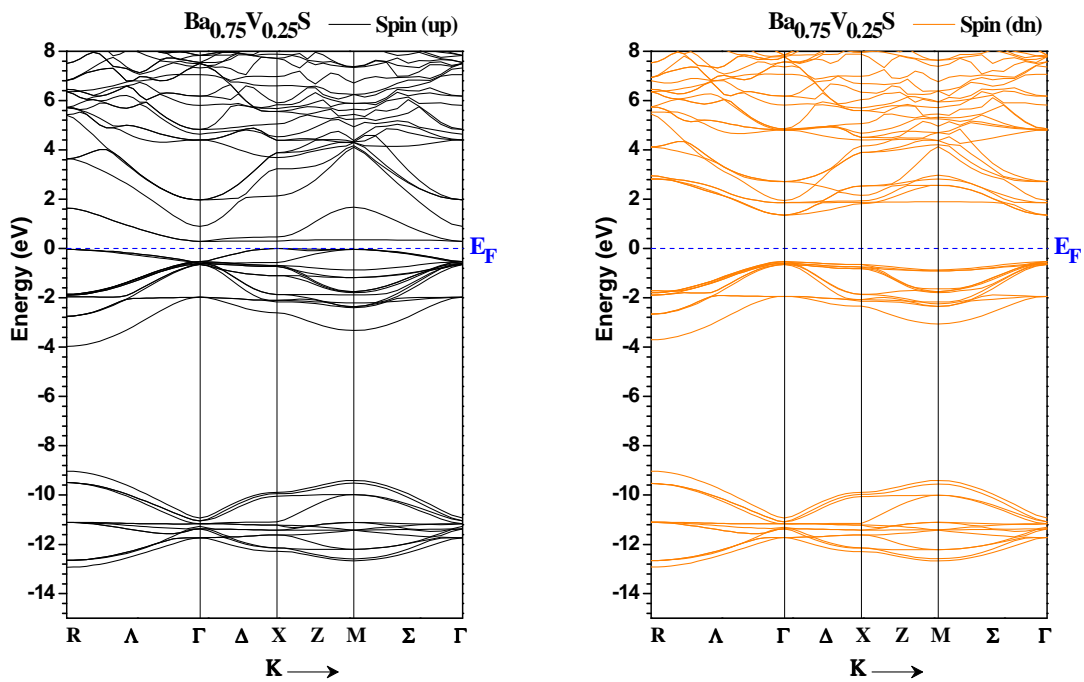


Figure III.3 : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $Ba_{0.75}V_{0.25}S$

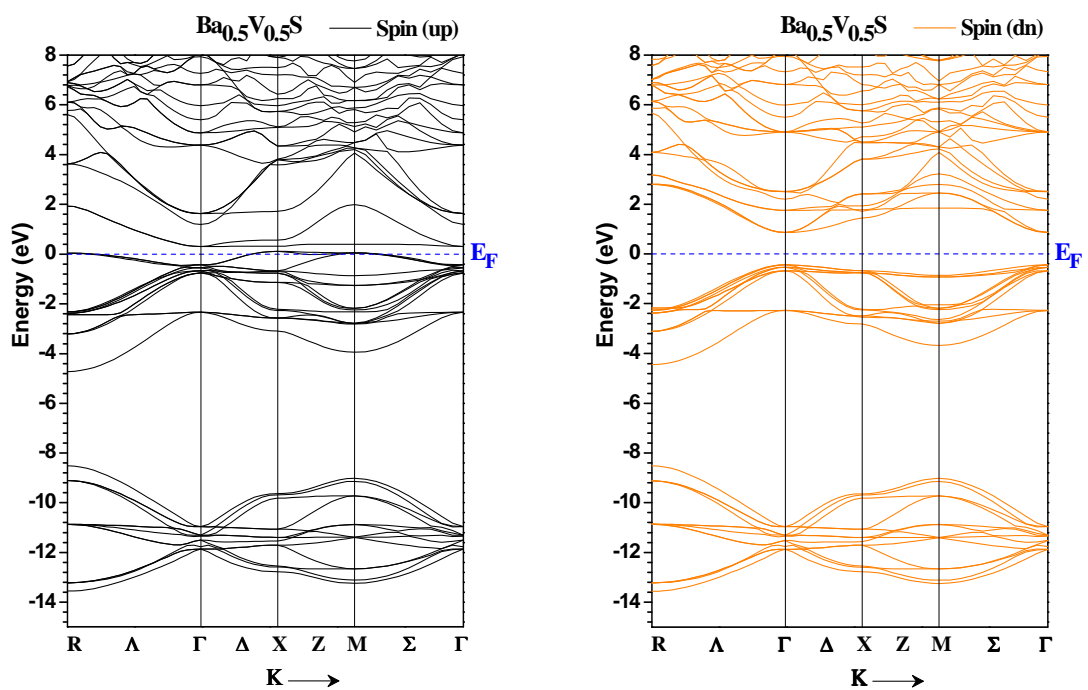


Figure III.4 : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $Ba_{0.5}V_{0.5}S$

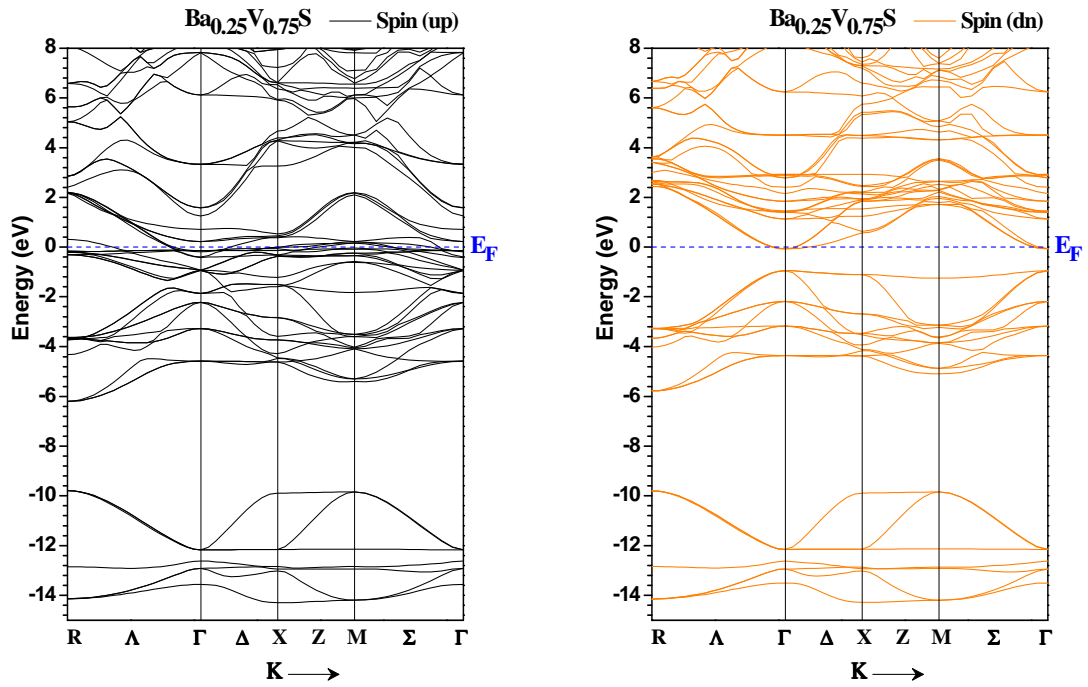


Figure III.5 : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$

III.3.2 Densités d'états électroniques (D.O.S) :

Les densités d'états (Density of States) (DOS) électroniques totales et partielles polarisées en spin des composés $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ et $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ sont données par les Figures III.6, III.7 et III.8, respectivement. Pour toutes les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , les contributions des parties supérieures des bandes de valence des spins majoritaires sont principalement formées par la forte hybridation entre les états 3p de (S) et les états 3d de (V) partiellement remplis qui dominant le niveau de Fermi. Pour la petite concentration $x = 0.25$ (Figure III.6), nous avons constaté qu'il existe un large splitting des cinq états 3d de (V) des spins minoritaires induit par le champ cristallin octaédrique des ions voisins négatifs (S). Par conséquent, les états 3d (V) dégénérés se divisent en deux groupes séparés; un triplet des

états de basses énergies t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et un doublet des états de hautes énergies e_g (d_{x^2} and $d_{x^2-y^2}$) symétriques [17, 18] (voir Figure III.6).

La Figure III.6 des spins majoritaires du composé $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ montre que la partie supérieure des bandes de valence est principalement dominée par les contributions des états t_{2g} de (V) qui coupent un peu le niveau de Fermi (E_F), mais au-dessus de E_F , la haute contribution au bas des bandes de conduction provient des états e_g de (V). La Figure III.6, montre clairement la forte hybridation entre les états t_{2g} de (V) et les états 3p de (S) des porteurs hôtes du BaS, alors que l'hybridation entre les états 3p de (S) et les états e_g de (V) est presque absente. Les états 3d partiellement occupés de l'impureté de vanadium (V) créent des porteurs de type trous accepteurs, qui assurent la médiation du ferromagnétisme dans les systèmes $\text{Ba}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$. Cela suggère que l'état ferromagnétique est expliqué par le modèle de médiation par porteurs de Zener [19].

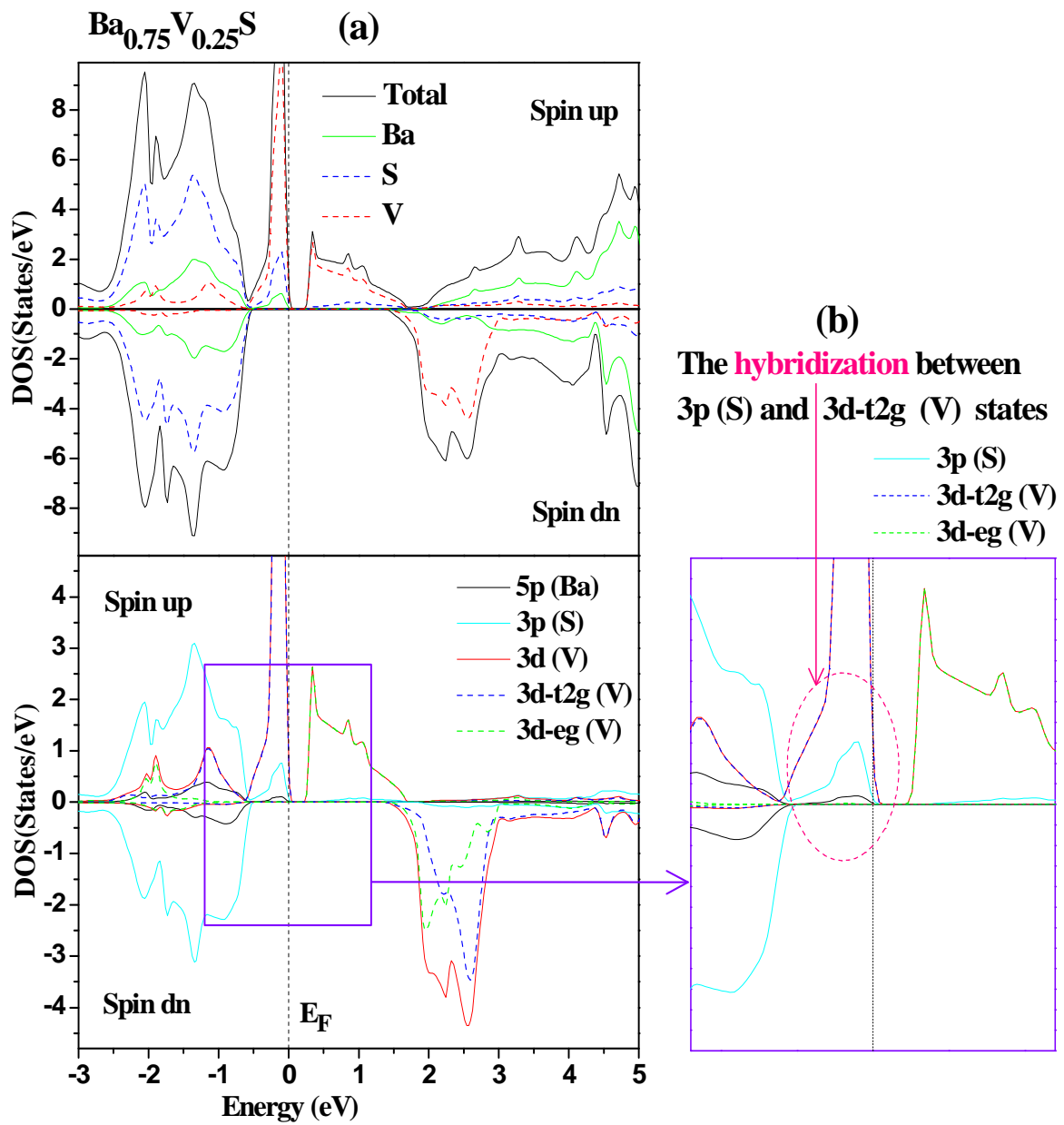


Figure III-6 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $Ba_{0.75}V_{0.25}S$.

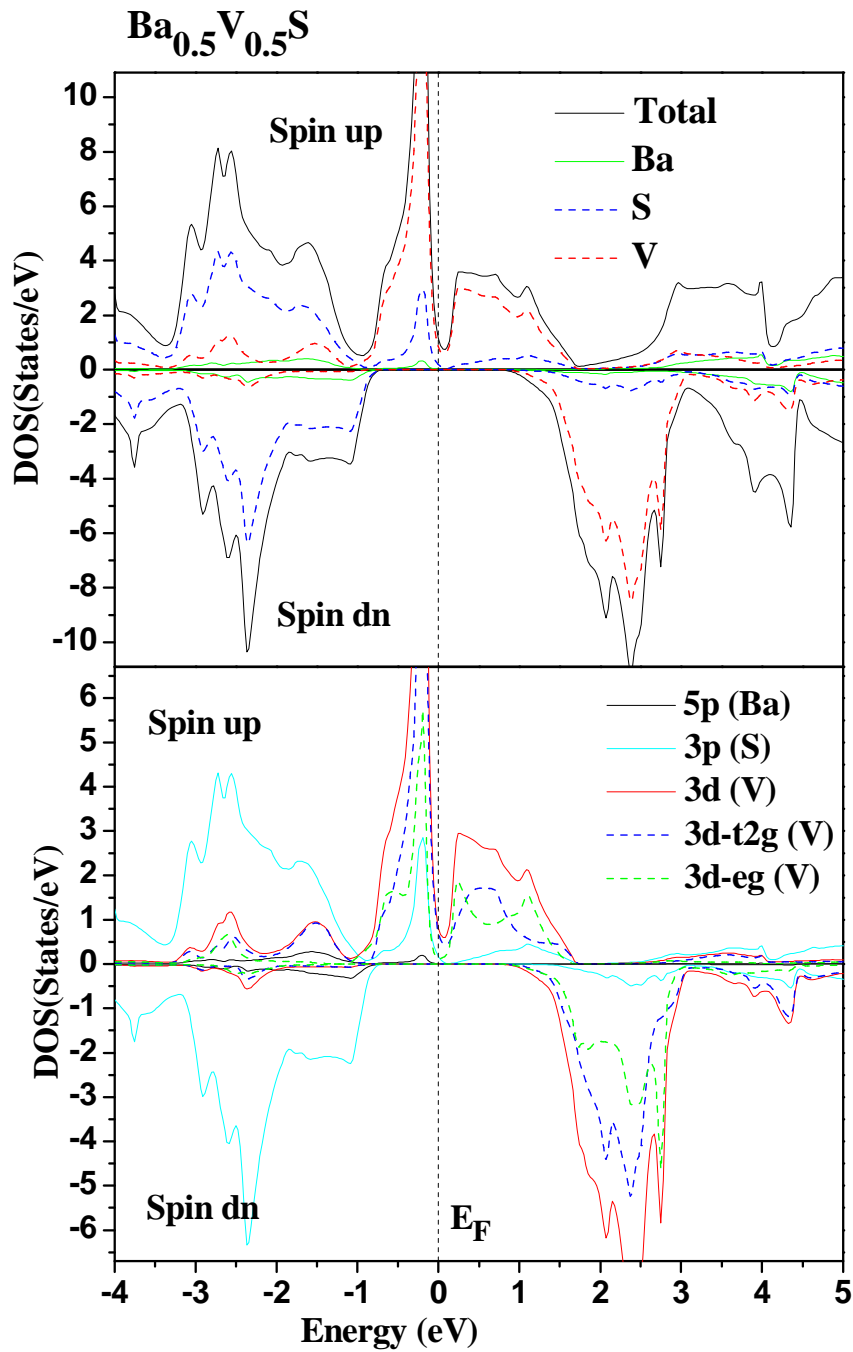


Figure III-7 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de Ba_{0.5}V_{0.5}S.

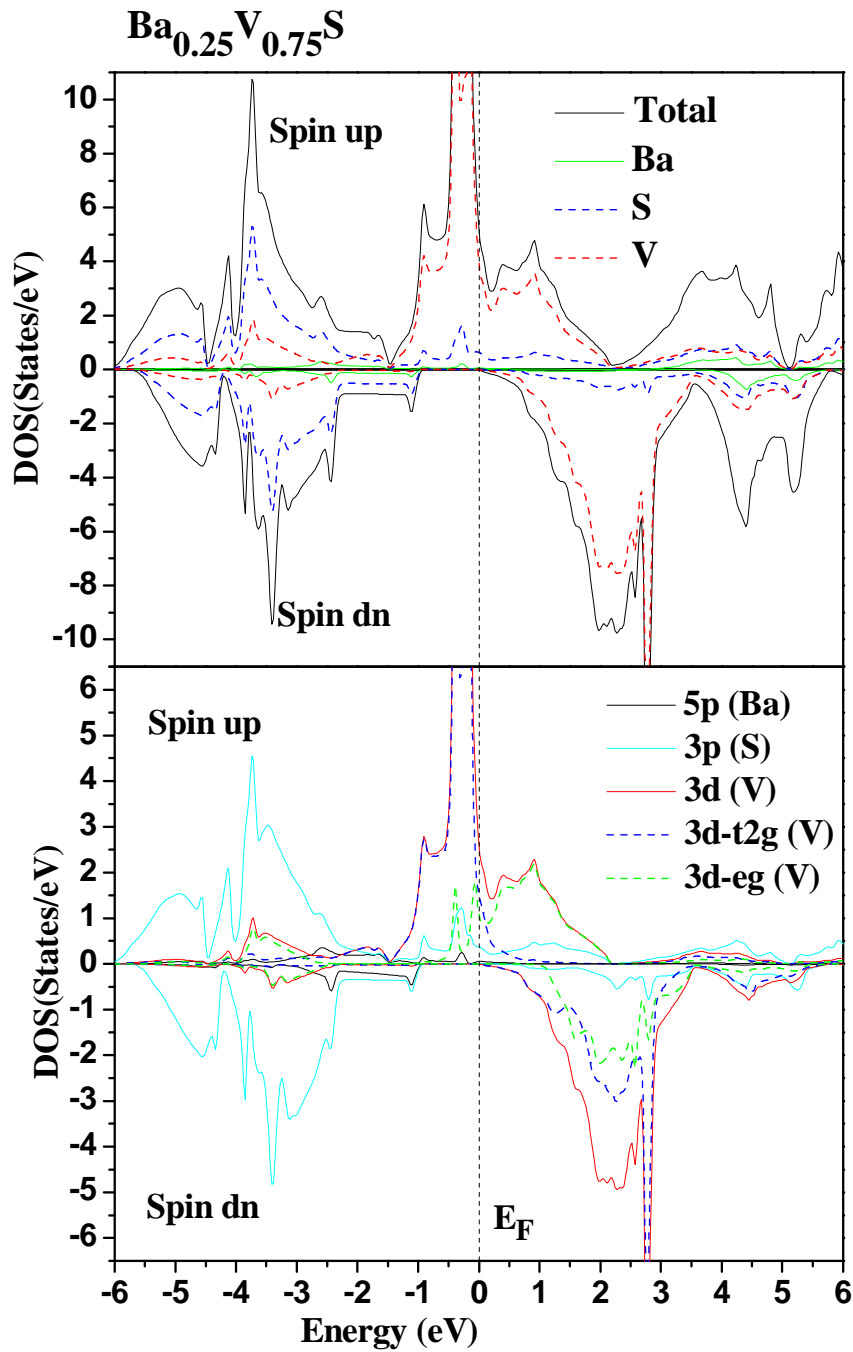


Figure III-8 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$.

III.4 Propriétés magnétiques des matériaux $Ba_{1-x}V_xS$:

Dans cette section, nous avons investigué les propriétés magnétiques des composés $Ba_{1-x}V_xS$ afin de déterminer l'origine du ferromagnétisme et le couplage d'échange des niveaux 3d de l'impureté dopée de vanadium (V) avec des porteurs de la bande de valence et de conduction.

III.4.1 Moments magnétiques :

Dans les matériaux $Ba_{1-x}V_xS$, les états t_{2g} de (V) se localisent en dessous des états e_g de (V) car l'atome V est situé dans l'environnement octaédrique, où les états de spins majoritaires t_{2g} de (V) sont partiellement occupés par trois électrons, mais les états e_g de (V) sont vides. Par conséquent, les états 3d (V) partiellement remplis par trois électrons créent un moment magnétique total de $3 \mu_B$ par atome de V (le μ_B est le magnéton de Bohr).

Tableau III.3 :

Moments magnétiques totaux et locaux par atome de V (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de Muffin-tin et dans les sites interstitiels des matériaux $Ba_{0.75}V_{0.25}S$, $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ et $Ba_{0.25}V_{0.75}S$.

Composé	Total (μ_B)	V (μ_B)	Ba (μ_B)	S (μ_B)	interstitielle (μ_B)
$Ba_{0.75}V_{0.25}S$	3	2.731	0.006	-0.075	0.381
$Ba_{0.5}V_{0.5}S$	3	2.713	0.002	-0.069	0.355
$Ba_{0.25}V_{0.75}S$	3	2.695	0.001	-0.072	0.377

Les moments magnétiques totaux, les moments magnétiques projetés par atome de V dans les sphères B, V et S et dans les sites interstitiels des matériaux $Ba_{1-x}V_xS$ sont donnés dans le Tableau III.3. Les moments magnétiques des atomes de V sont de 2.731, 2.713 et 2.695 μ_B , respectivement pour $Ba_{0.75}V_{0.25}S$, $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ et $Ba_{0.25}V_{0.75}S$. Ces moments sont

réduits par rapport aux moments magnétiques totaux de $3 \mu_B$ et des petites contributions sont induites aux niveaux des sites non magnétiques de Ba et S, cela est dû à la forte interaction d'échange p-d entre les orbitales 3p de (S) et 3d de (V). D'autre part, les moments magnétiques positifs des atomes de Ba indiquent que l'interaction est ferromagnétique entre les spins magnétiques de Ba et de V, alors que les moments magnétiques négatifs des atomes de S suggèrent que les niveaux 3d (V) se couplent de manière antiferromagnétique avec les niveaux 3p de (S).

III-4.2 Paramètres d'échanges :

La nature de l'attraction dans les composés $Ba_{1-x}V_xS$ est décrite par l'analyse des deux paramètres importants de splittings d'échanges (p-d) tels que $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ et $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ respectivement pour les bande de valence et conduction, donnés par le Tableau III.4. Les valeurs négatives de $\Delta_x^v(pd)$ de -0.003, -0.002 et -0.760 eV respectivement pour $Ba_{0.75}V_{0.25}S$, $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ et $Ba_{0.25}V_{0.75}S$, signifient que les potentiels effectifs des spins minoritaires sont attractifs par rapport aux spins majoritaires [20]. Cette propriété est une caractéristique importante d'un matériau polarisé en spin [20, 21].

Tableau III.4 :

Les splittings d'échanges $\Delta_x^v(pd)$ et $\Delta_x^c(pd)$, et les constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des composés $Ba_{0.75}V_{0.25}S$, $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ et $Ba_{0.25}V_{0.75}S$.

Composé	$\Delta_x^c(pd)$ (eV)	$\Delta_x^v(pd)$ (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$Ba_{0.75}V_{0.25}S$	1.065	-0.003	2.840	-0.008
$Ba_{0.5}V_{0.5}S$	0.562	-0.002	0.749	-0.003
$Ba_{0.25}V_{0.75}S$	0.212	-0.760	0.188	-0.676

Les structures de bandes polarisées en spin ont été utilisées pour calculer deux facteurs importants; le paramètre $N_0\alpha$ qui décrit l'interaction d'échange s-d entre les états (s) de la bande de conduction et les états d de l'ion magnétique V et le paramètre $N_0\beta$ détermine l'interaction d'échange p-d entre les états (p) de la bande de valence et les états d de V. Ces paramètres calculés à partir de la théorie des champs moyens par les expressions suivantes [22, 23]:

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x \langle s \rangle} \quad (\text{III. 1})$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle s \rangle} \quad (\text{III. 2})$$

où $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ est la séparation (le splitting de spin) entre les bords des bandes de conduction des spins minoritaires et majoritaires et les $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ est la séparation entre les bords des bandes de valence des spins minoritaires et majoritaires au point de haute symétrie Γ des composés $\text{Ba}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$. Les valeurs $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 sont les concentrations de l'impureté de vanadium (V) et le $\langle s \rangle$ est le demi-moment magnétique total par atome de V [22].

Les calculs des constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ sont présentées dans le Tableau III.4. Les constantes $N_0\beta$ sont négatives, indiquant que le couplage est antiferromagnétique entre les niveaux 3d de (V) et les bandes de valence, tandis que le couplage d'échange ferromagnétique entre les niveaux 3d de (V) et les bandes de conduction, est expliqué par les paramètres positifs $N_0\alpha$.

Bibliographie

- [1] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864–871 (1964)
- [2] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. 140, A1133–1138 (1965)
- [3] Singh, D.J.: Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994)
- [4] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. In: Schwarz, K. (ed.). Techn. Universität, Wien, Austria (2001)
- [5] Wu, Z., Cohen, R.E.: Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [6] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)
- [7] Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Phys. Rev. B 16, 1748 (1977)
- [8] Murnaghan, F. D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [9] Dadsetani, M., Pourghazi, A.: Phys. Rev. B 73, 195102 (2006)
- [10] Cheng, Y., Lu, L.Y., Jia, O.H., Chen, X.R.: Chin. Phys. B 17, 1355 (2008)
- [11] Lu, L.Y., Tan, J.J., Jia, O.H., Chen, X.R.: Physica B 399, 66 (2007)
- [12] Durandurdu, M.: Chemical Physics 367, 82 (2010)
- [13] Zhou, X., Roehl, J.L., Lind, C., Khare, S.V.: J. Phys.: Condens. Matter. 25, 075401 (2013)
- [14] Yamaoka, S., Shimomura, O., Nakasawa, H., Fukunaga, O.: Solid State Commun. 33, 87 (1980)
- [15] Weir, S.T., Vohra, Y.K., Ruoff, A.L.: Phys. Rev. B 33, 4221 (1986)
- [16] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [17] Doumi, B., Mokaddem, A., Temimi, L., Beldjoudi, N., Elkeurti, M., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A., Ishak-Boushaki, M.: Eur. Phys. J. B 88, 93 (2015)
- [18] Doumi, B., Mokaddem, A., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A.: RSC Adv. 112, 92328 (2015)

- [19] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D.: *Science* 287, 1019 (2000)
- [20] Verma, U.P., Sharma, S., Devi, N., Bisht, P.S., Rajaram, P.: *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 394 (2011)
- [21] Morozzi, V.L., Janak, J.F., Williams, A.R.: *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York (1978)
- [22] Sanvito, S., Ordejon, P., Hill, N.A.: *Phys. Rev. B* 63, 165206 (2001)
- [23] Raebiger, H., Ayuela, A., Nieminen, R.M.: *J. Phys. Condens. Matter.* 16, L457 (2004)

Conclusion

Conclusion :

Nous avons utilisé les calculs de premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-WC pour étudier les propriétés structurales, électroniques et ferromagnétiques des matériaux à base de sulfure de baryum BaS dopé au vanadium tels que les composés $Ba_{1-x}V_xS$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Nous avons trouvé que le paramètre de réseau de BaS est en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux dû à la meilleure performance de l'approche GGA-WC pour l'optimisation des propriétés structurales. Tandis que la constante de réseau du composé substitué $Ba_{1-x}V_xS$ diminue avec l'augmentation de la concentration x du vanadium (V) à cause de la différence de taille entre les rayons ioniques de baryum (Ba) et de vanadium (V).

L'analyse des propriétés électroniques et magnétiques montre que le couplage est ferromagnétique entre les états 3d de vanadium (V) et les états 3p hôtes de soufre (S), où les moments magnétiques totaux de $3 \mu_B$ par atome confirment la nature magnétique des composés $Ba_{1-x}V_xS$. Pour la petite concentration $x = 0.25$, le matériau $Ba_{1-x}V_xS$ révèle un caractère demi-métallique (DM) avec un gap DM important de 0.636 eV, tandis que le comportement DM est détruit pour la grande concentration $x = 0.75$ à cause de l'élargissement des états 3d de l'impureté de vanadium dans la bande interdite.

D'après nos résultats, nous avons prédit que les composés $Ba_{0.75}V_{0.25}S$ et $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ sont des demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin de 100 %, tandis que le composé $Ba_{0.25}V_{0.75}S$ est presque demi-métallique. Par conséquent, le matériau $Ba_{1-x}V_xS$ dopé par une faible concentration d'impureté de vanadium peut être considéré comme un candidat potentiel pour les applications de l'électronique de spin.

Publication

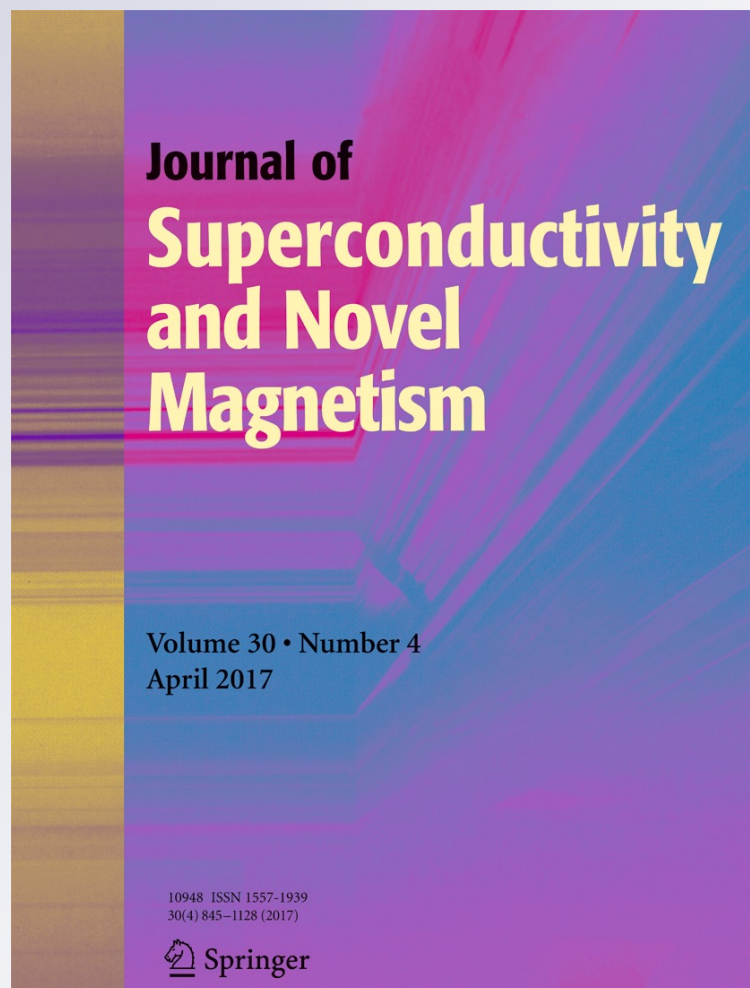
Electronic and Ferromagnetic Properties of 3d(V)-Doped (BaS) Barium Sulfide

**Zoubida Addadi, Bendouma Doumi,
Allel Mokaddem, Mohammed Elkeurti,
Adlane Sayede, Abdelkader Tadjer &
Fethallah Dahmane**

**Journal of Superconductivity and
Novel Magnetism**
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939
Volume 30
Number 4

J Supercond Nov Magn (2017)
30:917-923
DOI 10.1007/s10948-016-3894-3



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

Electronic and Ferromagnetic Properties of 3d(V)-Doped (BaS) Barium Sulfide

Zoubida Addadi¹ · Bendouma Doumi²  · Allel Mokaddem^{3,4} · Mohammed Elkeurti¹ · Adlane Sayede⁵ · Abdelkader Tadjer⁶ · Fethallah Dahmane⁷

Received: 11 September 2016 / Accepted: 27 October 2016 / Published online: 7 November 2016
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract The objective of this study is to investigate the electronic structure and ferromagnetic properties of barium sulfide (BaS) doped with vanadium (V) impurity. The calculations were performed by using the first-principle calculations of density functional theory. The lattice constant of $Ba_{1-x}V_xS$ decreases with increasing concentration (x) of the V atom. We have found that the $Ba_{0.75}V_{0.25}S$ and

$Ba_{0.5}V_{0.5}S$ compounds are half-metallic ferromagnets with total magnetic moments of $3 \mu_B$ per V atom, while for high concentration $x = 0.75$, the $Ba_{0.25}V_{0.75}S$ becomes nearly half metallic due to broadening of 3d (V) states in the gap. The exchange coupling between the 3d (V) levels and conduction bands is ferromagnetic, confirming the magnetic nature of $Ba_{1-x}V_xS$ compounds.

Keywords Exchange coupling · p–d exchange splitting · Half-metallic ferromagnetism · Spintronics

✉ Bendouma Doumi
bdoummi@yahoo.fr

✉ Allel Mokaddem
mokaddem.allel@gmail.com

¹ Laboratoire des Etudes Physico-Chimiques, Université Dr. Tahar Moulay de Saïda, 20000, Saïda, Algeria

² Faculty of Sciences, Department of Physics, Dr. Tahar Moulay University of Saïda, 20000, Saïda, Algeria

³ Theoretical Physics Laboratory, U.S.T.H.B., Algiers, Algeria

⁴ Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, 32000, El Bayadh, Algeria

⁵ Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), UMR CNRS 8181, Faculté des Sciences, Université d'Artois, Rue Jean Souvraz, SP 18, 62307, Lens, France

⁶ Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, 22000, Sidi Bel-Abbes, Algeria

⁷ Institut des Sciences et Technologies, Département Sciences de la Matière, Centre Universitaire Tissemsilt, 38000, Tissemsilt, Algeria

1 Introduction

Owing to the magnetic nature of the transition metal (TM) impurities, the TM-doped semiconductors are representative of a new class of materials called diluted magnetic semiconductors (DMSs). The DMSs have had much recent attention because they can be easily exploited by the charge carriers in semiconductors to yield half-metallic ferromagnetic materials useful for spintronics applications. The magnetic semiconductors provide opportunity to control both the electronic charge and the spin degrees of freedom, which makes them of interests for a broad range of applications, which include magnetic sensors, optical devices, information storage, and processing devices [1].

Barium sulfide (BaS) belongs to the barium chalcogenides BaX ($X = S, Se, \text{ and } Te$), which are technologically important materials having a wide range applications in microelectronics, light-emitting diodes, laser diodes, and magneto-optical devices [2]. BaS forms a closed-shell ionic system, which crystallized in the rock-salt NaCl-type (B1) structure at ambient conditions [3–5]; it has been

extensively studied due to their large band gap and valence-band width [6].

Recently, several first-principle works were carried out to study the electronic structure and magnetism in DMS-based II–VI semiconductors such as the alkaline earth selenides (ASe: A =Mg, Ca, Sr, and Ba) doped with nonmagnetic sp elements (B, C, and N) [7]; the half-metallic ferromagnetism of 3d (V)-doped rock-salts SrS, SrSe, and SrTe [8]; the Cr-doped ZnS with the Cr component of 50 % [9]; the ferromagnetic $\text{Be}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{Z}$ (Z=S, Se, and Te) [10]; and the rare-earth half-metallic ferromagnets $X_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}$ (X =Ca, Sr, and Ba) [11].

To the best of our knowledge, there are no experimental and theoretical studies of electronic and magnetic properties for BaS doped with transition vanadium metal. In this study, the electronic and half-metallic ferromagnetic properties and magnetic exchange coupling in the $\text{Ba}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ at concentrations $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75 were investigated, using the first-principle calculations of density functional theory [12, 13] within the framework of full-potential linearized augmented plane-wave method with generalized gradient approximation functional of Wu and Cohen [14].

2 Method of Calculations

We have performed the structural, electronic, and ferromagnetic properties for BaS in the rock-salt NaCl-type (B1) doped with vanadium impurity as ternary $\text{Ba}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ at concentrations $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75 . The calculations were carried out using the framework of density functional theory (DFT) [12, 13] within the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method as implemented in the WIEN2K package [15]. For exchange correlation potential, we used the generalized gradient approximation functional proposed by Wu and Cohen (GGA-WC) [14]. The wave functions were expanded in the interstitial region to plane waves with a cutoff of $K_{\text{max}} = 8.0/R_{\text{MT}}$, where R_{MT} is the average radius of the muffin-tin spheres and K_{max} is the magnitude of the largest K vector in the plane wave. The maximum value for partial waves inside the atomic sphere was $l_{\text{max}} = 10$, while the charge density was Fourier expanded up to $G_{\text{max}} = 14 \text{ (a.u.)}^{-1}$, where G_{max} is the largest vector in the Fourier expansion. We have chosen the averages of non-overlapping muffin-tin radii (R_{MT}) of Ba, V, and S atoms in such a way that the muffin-tin spheres do not overlap. The energy cutoff was taken as -6 Ry , which describes the separation of valence and core states. The Brillouin-zone integration was carried out by using the Monkhorst–Pack mesh [16, 17] of $(4 \times 4 \times 3)$ k-points for $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ and $(4 \times 4 \times 4)$ k-points for BaS, $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, and $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$. Self-consistency is achieved when the total energy convergence was set at 0.1 mRy .

3 Results and Discussions

3.1 Optimization of Structural Parameters

BaS belongs to the alkaline-earth chalcogenides, which crystallizes in the sixfold coordinated NaCl-type phase at ambient conditions [3–5]. The rock-salt (B1) structure of BaS has the space group of $Fm\bar{3}m$ No. 225, where the Ba atom is situated at $(0, 0, 0)$ and the S atom at $(0.5, 0.5, 0.5)$ position. The $\text{Ba}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ compounds with concentrations $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75 are obtained by substitution of one, two, and three Ba cation sites by V atoms in the Ba_4S_4 supercell of eight atoms. We get the $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ for $x = 0.25$ and $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ for $x = 0.75$ with the cubic structure of the space group of $Pm\bar{3}m$ No. 221 and the $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ for $x = 0.5$ with the tetragonal structure of the space group of $P4/mmm$ No. 123.

We have optimized the structural parameters by fitting the empirical Murnaghan's equation of state [18] of total energies as a function of equilibrium volumes. The calculated the lattice constant (a) and bulk modulus (B) and its pressure derivative (B') of BaS and $\text{Ba}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ compounds with theoretical [19, 20] and experimental [21, 22] data are given in Table 1. The obtained lattice constant $a = 6.372 \text{ \AA}$ of BaS is close to the experimental value of 6.387 \AA [21], and it is in good agreement with the recent theoretical value of 6.41 \AA of M. Durandurdu [19] with the GGA-PBE approach [23]. Besides, our lattice parameter of BaS is better than the theoretical result of 6.316 \AA of X. Zhou et al. [20] with the local density approximation (LDA). This is due to the better performance of the GGA-WC method for lattice constant optimization compared to the LDA potential. On the other hand, owing to the difference

Table 1 Calculated lattice constant (a) and bulk modulus (B) and its pressure derivative (B') for BaS, $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ and $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$

Compound	$a(\text{\AA})$	B (GPa)	B'	Method
Our calculations				GGA-WC
BaS	6.372	46.21	4.66	
$\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$	6.111	50.00	4.63	
$\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$	5.831	58.30	4.94	
$\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$	5.473	77.38	5.47	
Other calculations				
BaS	6.41 ^a	47.32 ^a	4.75 ^a	GGA-PBE
	6.316 ^b	49.6 ^b		LDA
	6.387 ^c	55.1 ^d	5.5 ^d	Experimental

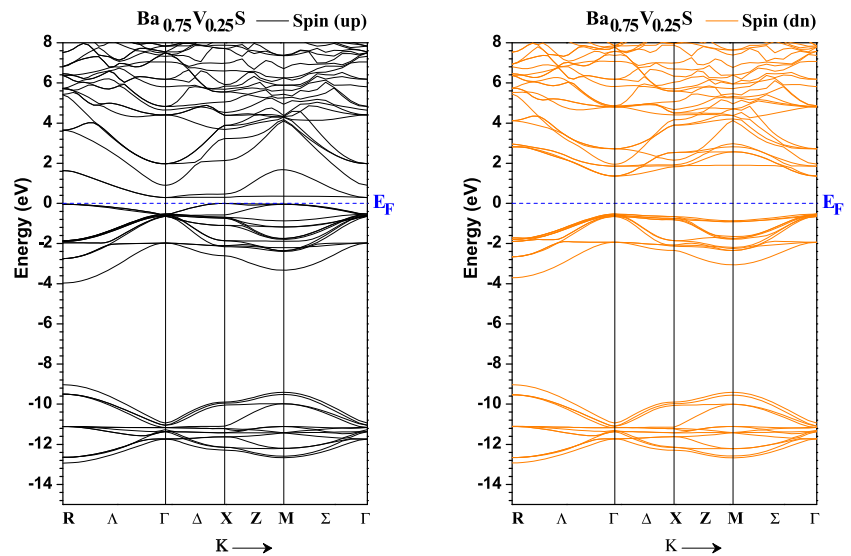
^aTheoretical values from ref. [19]

^bTheoretical values from ref. [20]

^cExperimental value from ref. [21]

^dExperimental values from ref. [22]

Fig. 1 Spin-polarized band structures of majority spin (*up*) and minority spin (*dn*) for $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$. The Fermi level is set to zero (*horizontal dotted line*)



between the Ba and V atomic radii, the lattice parameter of $\text{Ba}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ decreases with increasing concentration x of vanadium (V) impurity. Consequently, the $\text{Ba}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ doping compound becomes harder when the concentration of vanadium increases. We have noticed that there are no experimental and theoretical works to compare with our results of structural parameters of ternary $\text{Ba}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ compounds.

3.2 Electronic Structure and Half-Metallic Ferromagnetic Property

The spin-polarized band structures of $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$, and $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ are shown in Figs. 1, 2 and 3, respectively. The minority-spin bands of $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ compounds have direct half-metallic ferromagnetic (HMF) gaps situated at the Γ high symmetry point

between the conduction band minimum (CBM) and valence band maximum (VBM). The small part of the HMF gap located between E_F and the VBM determines the half-metallic (HM) gap (flip gap), which describes the minimal energy needed to create a hole in the valence bands of the minority spin. The values of HMF gaps (E_{HMF}) and HM gaps (G_{HM}) of $\text{Ba}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ are given in Table 2. It shows that E_{HMF} decreases from $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ to $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ due to the broadening of 3d (V) empty states in the gap of the minority spin with increasing concentration (x) of vanadium. We have noticed that 3d (V) bands broaden strongly in the gap in the case of concentration $x = 0.75$ and the CBM of minority spin cut E_F at the Γ high symmetry point. As a consequence, the $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$ becomes a nearly HMF ferromagnet.

The majority-spin valence bands of $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$ cut the Fermi level (E_F) at X and M high

Fig. 2 Spin-polarized band structures of majority spin (*up*) and minority spin (*dn*) for $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$. The Fermi level is set to zero (*horizontal dotted line*)

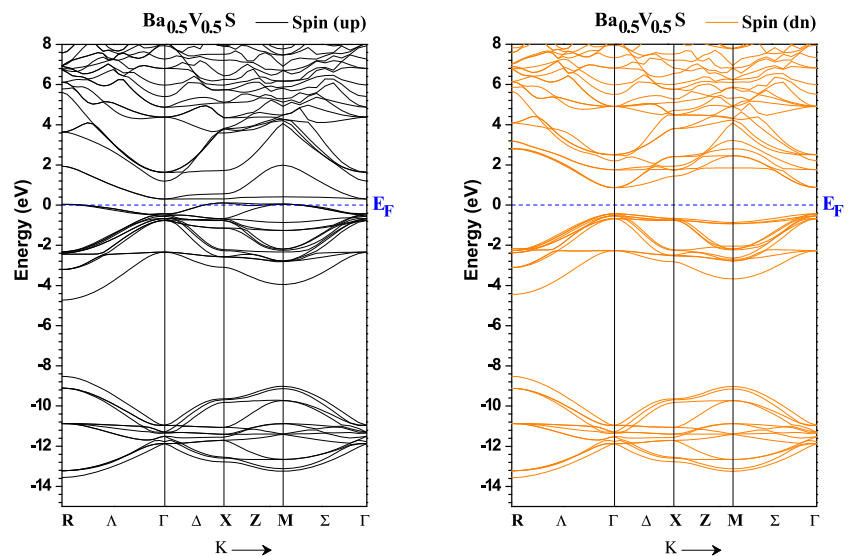
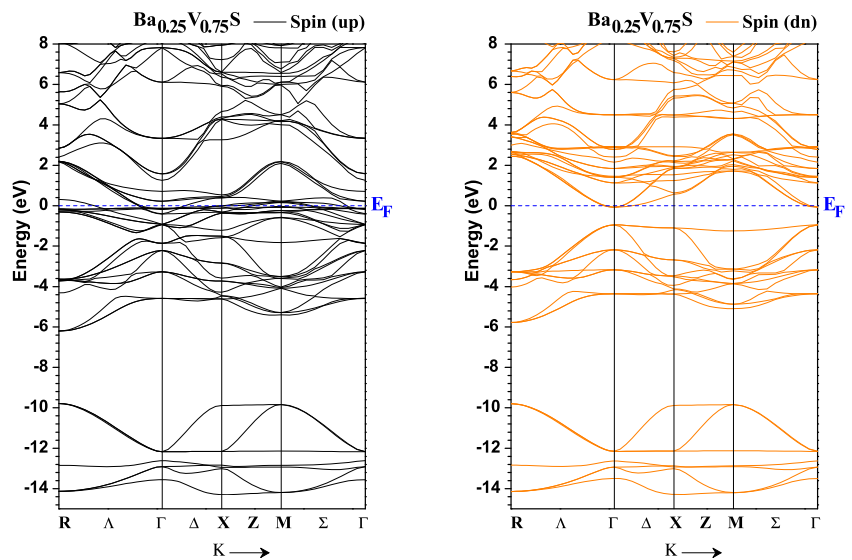


Fig. 3 Spin-polarized band structures of majority spin (*up*) and minority spin (*dn*) for Ba_{0.25}V_{0.75}S. The Fermi level is set to zero (*horizontal dotted line*)



symmetry points, resulting in a metallic nature, while the minority-spin bands show a band gap at E_F . Therefore, the Ba_{0.75}V_{0.25}S and Ba_{0.5}V_{0.5}S are half-metallic ferromagnets with 100 % spin polarization, which are attractive candidates for spintronics. For the Ba_{0.25}V_{0.75}S compound, the majority-spin bands are metallic due to the overlap between the conduction and valence bands around E_F , but the minority-spin bands are nearly semiconductors because the conduction band minimum cut little the E_F at the Γ symmetry point. Thus, Ba_{0.25}V_{0.75}S for high concentration $x = 0.75$ is nearly half metallic and it is not a potential material for spintronics applications.

The spin-polarized total and partial densities of states (DOS) for Ba_{0.75}V_{0.25}S, Ba_{0.5}V_{0.5}S, and Ba_{0.25}V_{0.75}S are given in Figs. 4, 5 and 6, respectively. For all concentrations $x = 0.25, 0.5,$ and $0.75,$ the upper parts of the majority-spin valence bands are mainly dominated by the large hybridization between the 3p (S) states and 3d (V) partially occupied states that crosses the Fermi level. For the low concentration $x = 0.25$ (Fig. 4a), we noticed that there is a large splitting in the fivefold 3d (V) states of spin-up induced by the octahedral crystal field of S neighboring. This split the 3d (V) shells into three low-lying t_{2g} ($d_{xy}, d_{xz},$ and d_{yz}) fully occupied states and two high-lying e_g (d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$) empty states (see Fig. 4b).

Table 2 Calculated half-metallic ferromagnetic (HMF) gap (E_{HMF}) and half-metallic gap (G_{HM}) of minority-spin bands and HMF behavior for Ba_{0.75}V_{0.25}S, Ba_{0.5}V_{0.5}S and Ba_{0.25}V_{0.75}S

Compound	E_{HMF} (eV)	G_{HM} (eV)	Behavior
Ba _{0.75} V _{0.25} S	1.688	0.636	HMF
Ba _{0.5} V _{0.5} S	1.882	0.561	HMF
Ba _{0.25} V _{0.75} S	–	–	Nearly HMF

The majority-spin states of the Ba_{0.75}V_{0.25}S compound (Fig. 4a) show that the upper part of the valence bands are dominated by the major contributions of t_{2g} (V) states that cut a little Fermi level (E_F), but above E_F the main contribution at the bottom of the conduction bands originated from the e_g (V) states. From Fig. 4b of spin-up, we depicted clearly the strong hybridization between the t_{2g} (V) states and the host carriers semiconductor contenting 3p (S) states, whereas the hybridization between 3p (S) and e_g (V) states is almost missing. It is known that the 3d (V) partially occupied states of vanadium impurity create acceptor hole type carriers, which mediate the ferromagnetism in the Ba_{1-x}V_xS systems. This suggests that the ferromagnetic state is explained by the Zener carrier-mediated model [24].

3.3 Magnetic Moments and Exchange Coupling

In this section, we have performed the magnetic properties of Ba_{1-x}V_xS to determine the origin of ferromagnetism and the exchange coupling of 3d (V) levels of doping vanadium impurity with carriers of valence and conduction bands. In the Ba_{1-x}V_xS compounds, the t_{2g} (V) states occur below the e_g (V) states because the V atom is located in the octahedral surroundings, where the t_{2g} (V) majority-spin states are fully occupied with three electrons, but the e_g (V) states are empty. Therefore, the 3d (V) states are partially filled by three electrons, which give rise to a total magnetic moment of $3 \mu_B$ per V atom (the μ_B is the Bohr magneton). The total magnetic moments of Ba_{1-x}V_xS and the projected magnetic moments per V atom within B, V, and S spheres and in the interstitial sites are given in Table 3. It shows that the magnetic moments of V atoms are 2.731, 2.713, and 2.695 μ_B , respectively, for Ba_{0.75}V_{0.25}S, Ba_{0.5}V_{0.5}S, and Ba_{0.25}V_{0.75}S. These magnetic moments are reduced less than the total magnetic

Fig. 4 **a** Spin-polarized total and partial DOS for $\text{Ba}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{S}$ and **b** the hybridization between 3p (S) and 3d- t_{2g} (V). The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

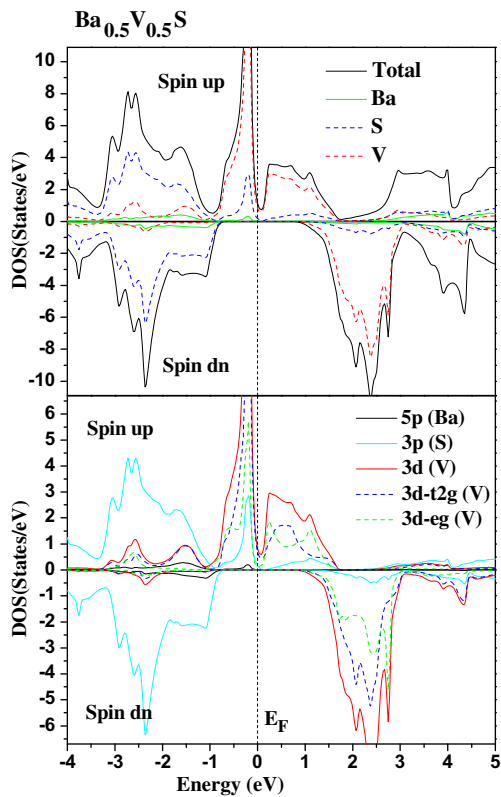
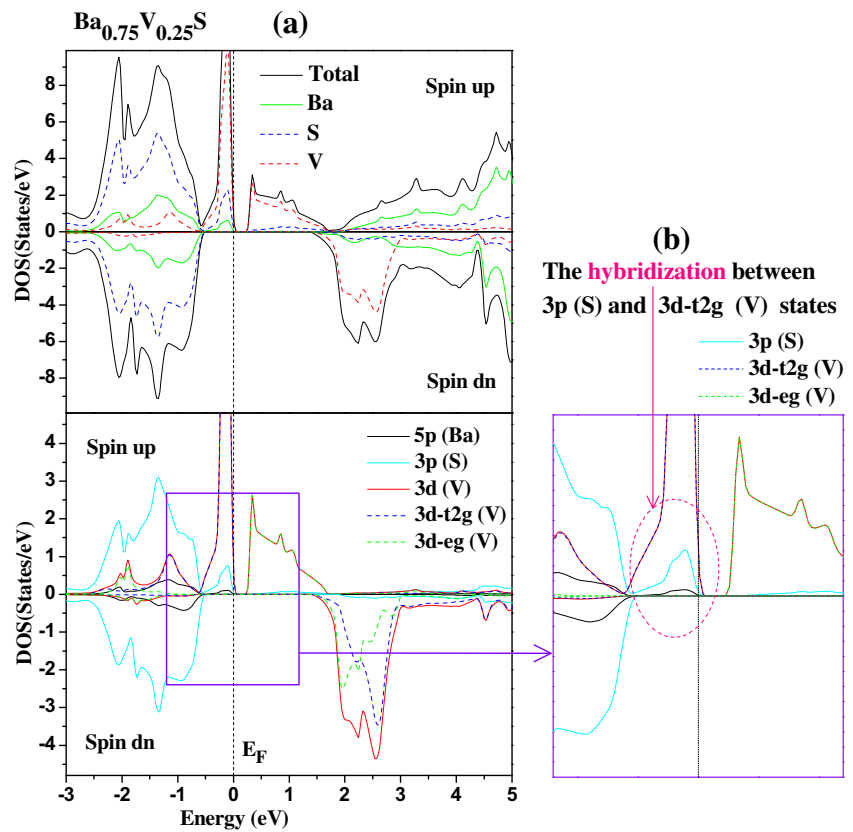


Fig. 5 Spin-polarized total and partial DOS of $\text{Ba}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

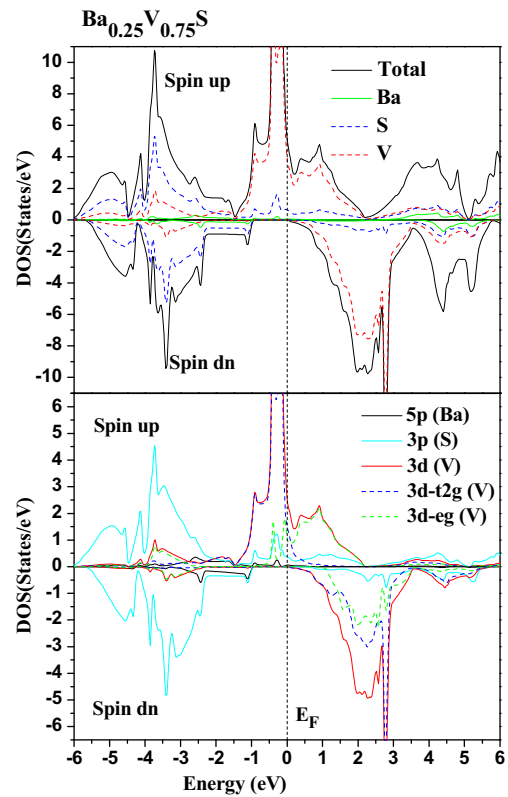


Fig. 6 Spin-polarized total and partial DOS of $\text{Ba}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

Table 3 Calculated total and local magnetic moments per V atom of the relevant V, Ba, and S atoms and in the interstitial sites (in Bohr magneton μ_B) for $Ba_{0.75}V_{0.25}S$, $Ba_{0.5}V_{0.5}S$, and $Ba_{0.25}V_{0.75}S$

Compound	Total (μ_B)	V (μ_B)	Ba (μ_B)	S (μ_B)	Interstitial (μ_B)
$Ba_{0.75}V_{0.25}S$	3	2.731	0.006	-0.075	0.381
$Ba_{0.5}V_{0.5}S$	3	2.713	0.002	-0.069	0.355
$Ba_{0.25}V_{0.75}S$	3	2.695	0.001	-0.072	0.377

moments of 3 μ_B , and minor contributions are induced at the nonmagnetic Ba and S atoms due to a large p–d exchange interaction between the 3p (S) and 3d (V) orbitals. The positive magnetic moments of Ba atoms indicate that the interaction between Ba and V magnetic spins is ferromagnetic, while the negative magnetic moments of S atoms suggest that the 3d (V) levels couple anti-ferromagnetically with the 3p (S) levels. Further, the nature of attraction in the $Ba_{1-x}V_xS$ is described by the analysis of two essential parameters such as the p–d exchange splitting $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ and $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$, which are summarized in Table 4. The $\Delta_x^v(pd)$ are -0.003, -0.002, and -0.760 eV for $Ba_{0.75}V_{0.25}S$, $Ba_{0.5}V_{0.5}S$, and $Ba_{0.25}V_{0.75}S$, respectively. The negative values of $\Delta_x^v(pd)$ mean that the effective potentials of minority spin are attractive compared to the majority spin [25]. This is an important characteristic of spin-polarized materials [25, 26].

Furthermore, the spin-polarized band structures were used to calculate the two important exchange factors: the s–d exchange constants $N_0\alpha$ (conduction band) and the p–d exchange constants $N_0\beta$ (valence band), which are defined by mean-field theory expressions [27, 28]:

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x \langle s \rangle} \tag{1}$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle s \rangle} \tag{2}$$

where $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ is the conduction band-edge spin splittings and $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ is the valence band-edge spin splittings of $Ba_{1-x}V_xS$ at the Γ high symmetry point. The $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75 are the concentrations of vanadium (V) impurity, and $\langle s \rangle$ is the half calculated total magnetic moment per V atom [27]. The computed $N_0\alpha$

Table 4 Calculated p–d exchange splitting $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ and $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ and exchange constants $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ for $Ba_{0.75}V_{0.25}S$, $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ and $Ba_{0.25}V_{0.75}S$

Compound	$\Delta_x^c(pd)$ (eV)	$\Delta_x^v(pd)$ (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$Ba_{0.75}V_{0.25}S$	1.065	-0.003	2.840	-0.008
$Ba_{0.5}V_{0.5}S$	0.562	-0.002	0.749	-0.003
$Ba_{0.25}V_{0.75}S$	0.212	-0.760	0.188	-0.676

and $N_0\beta$ exchange constants are given in Table 4. It shows that the $N_0\beta$ constants are negative, revealing the anti-ferromagnetic coupling between 3d (V) levels and valence bands, while the ferromagnetic exchange coupling between 3d (V) levels and conduction bands is described by the positive $N_0\alpha$ parameters.

4 Conclusion

Using the first-principle calculations of the DFT within the FP-LAPW method with GGA-WC, we have investigated the electronic and ferromagnetic properties of $Ba_{1-x}V_xS$ at concentrations $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75 . The ferromagnetic coupling between the V atom and carrier host semiconductor confirms the magnetic nature of $Ba_{1-x}V_xS$ compounds with total magnetic moments of 3 μ_B per V atom. The $Ba_{1-x}V_xS$ shows a higher half-metallic gap of 0.636 eV at the low concentration $x = 0.25$, while the half-metallic behavior is destroyed for the higher concentration $x = 0.75$ due to the broadening of 3d states of V impurity in the gap. We have found that $Ba_{0.75}V_{0.25}S$ and $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ are half-metallic ferromagnets with a spin polarization of 100 %, whereas $Ba_{0.25}V_{0.75}S$ is nearly half metallic. Therefore, from our findings, we have predicted that $Ba_{1-x}V_xS$ at a low concentration of V is potential material for possible spintronics applications.

References

- Mahmood, Q., Alay-e-Abbas, S.M., Hassan, M., Noor, N.A.: J. Alloys Compd. **688**, 899 (2016)
- Durandurdu, M.: Chem. Phys. **367**, 80 (2010)
- Dadsetani, M., Pourghazi, A.: Phys. Rev. B **73**, 195102 (2006)
- Cheng, Y., Lu, L.Y., Jia, O.H., Chen, X.R.: Chin. Phys. B **17**, 1355 (2008)
- Lu, L.Y., Tan, J.J., Jia, O.H., Chen, X.R.: Physica B **399**, 66 (2007)
- Ruoff, A.L., Grzybowski, T.A.: in Solid State Physics Under Pressure, ed. S. Minomura, Terra Scientific, Tokyo (1985)
- Yogeswari, M., Kalpana, G.: Comp. Mater. Sci. **54**, 219 (2012)
- Doumi, B., Mokaddem, A., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A.: RSC Adv. **112**, 92328 (2015)
- Huang, Y., Jie, W., Zhou, Y., Zha, G.: J. Mater. Sci. Technol. **30**, 234 (2014)
- Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Dahmane, F., Mogulkoc, Y., Tadjer, A.: Superlattice. Microst. **88**, 139 (2015)
- Jun, L., Xiao-Lan, Y., Wei, K.: Solid State Commun. **242**, 11 (2016)
- Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. B **136**, 864 (1964)
- Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965)
- Wu, Z., Cohen, R.E.: Phys. Rev. B **73**, 235116 (2006)
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2K, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001)
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976)

17. Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Phys. Rev. B **16**, 1748 (1977)
18. Muranghan, F.D.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **30**, 244 (1944)
19. Durandurdu, M.: Chem. Phys. **367**, 82 (2010)
20. Zhou, X., Roehl, J.L., Lind, C., Khare, S.V.: J. Phys. Condens. Matter **25**, 075401 (2013)
21. Yamaoka, S., Shimomura, O., Nakasawa, H., Fukunaga, O.: Solid State Commun. **33**, 87 (1980)
22. Weir, S.T., Vohra, Y.K., Ruoff, A.L.: Phys. Rev. B **33**, 4221 (1986)
23. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
24. Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D.: Science **287**, 1019 (2000)
25. Verma, U.P., Sharma, S., Devi, N., Bisht, P.S., Rajaram, P.: J. Magn. Magn. Mater. **323**, 394 (2011)
26. Morozzi, V.L., Janak, J.F., Williams, A.R.: Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon, New York (1978)
27. Sanvito, S., Ordejon, P., Hill, N.A.: Phys. Rev. B **63**, 165206 (2001)
28. Raebiger, H., Ayuela, A., Nieminen, R.M.: J. Phys. Condens. Matter **16**, L457 (2004)

" دراسة الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية لكبريتيد الباريوم المطعم بالعناصر 3d "

الملخص:

الهدف من مذكرة الدكتوراه هو التحقق من الخصائص الهيكلية، الإلكترونية و المغناطيسية لكبريتيد الباريوم BaS المطعم بشوائب الفاناديوم (V). تم إجراء الحسابات باستخدام حسابات المبدأ الأول لنظرية الكثافة الوظيفية و كمون التبادل والارتباط لـ Wu و Cohen. يتناقض الثابت الشبكي لـ $Ba_{1-x}V_xS$ مع زيادة التركيز (x) لذرة الفاناديوم بسبب الفرق بين القطر الأيوني بين ذرات الباريوم و الفاناديوم. لقد وجدنا أن المركبات $Ba_{0.75}V_{0.25}S$ و $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ هي نصف-معادن فيرومغناطيسية مع عزوم مغناطيسية إجمالية قدرها $3 \mu_B$ بالنسبة لكل ذرة V، بينما بالنسبة للتركيز العالي $x = 0.75$ ، المركب $Ba_{0.25}V_{0.75}S$ يصبح شبه نصف-معدي بسبب اتساع الحالات 3d الخاصة بالفاناديوم في الفجوة. اقتران التبادل بين مستويات 3d الخاصة بالفاناديوم (V) و مستويات التوصيل، يؤكد الطبيعة المغناطيسية للمركبات $Ba_{1-x}V_xS$. و لذلك، فإن المركب $Ba_{1-x}V_xS$ المطعم بتركيز منخفض من الفاناديوم، يمكن التنبؤ به كمرشح محتمل للتطبيقات الخاصة بالسبين الإلكترونيك.

كلمات مفتاحية: تبادل الاقتران، تقسيم التبادل p-d، النصف المعدنية الفيرومغناطيسية، السبين الإلكترونيك.

" Etude des propriétés électroniques et magnétiques de sulfure de baryum dopé aux éléments 3d "

Résumé :

L'objectif de cette thèse est d'investiguer les propriétés structurales, électroniques et ferromagnétiques du sulfure de baryum BaS dopé aux impuretés de vanadium (V). Les calculs ont été effectués en utilisant les calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité et le potentiel d'échange et corrélation de Wu et Cohen. La constante du réseau de $Ba_{1-x}V_xS$ diminue avec l'augmentation de la concentration (x) de l'atome de vanadium à cause de la différence entre les rayons ioniques des atomes de baryum et vanadium. Nous avons trouvé que les composés $Ba_{0.75}V_{0.25}S$ et $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ sont demi-métalliques ferromagnétiques avec des moments magnétiques totaux de $3 \mu_B$ par atome de V, tandis que pour la concentration élevée $x = 0.75$, le composé $Ba_{0.25}V_{0.75}S$ devient presque demi-métallique en raison de l'élargissement des états 3d de (V) dans le gap. Le couplage d'échange entre les niveaux 3d de (V) et les bandes de conduction est ferromagnétique, confirmant la nature magnétique des composés $Ba_{1-x}V_xS$. Par conséquent, le composé $Ba_{1-x}V_xS$ dopé par une faible concentration de vanadium, semble être un candidat potentiel pour les applications de l'électronique de spin.

Mots clés : Couplage d'échange, Splitting d'Echange p-d, Demi-métallique ferromagnétique, Electronique de spin

" Study of electronic and magnetic properties of 3d elements-doped barium sulfide "

Abstract :

The objective of this thesis is to investigate the structural, electronic and ferromagnetic properties of BaS barium sulfide doped with vanadium (V) impurities. The calculations were performed by using the first-principle calculations of density functional theory and the exchange and correlation potential of Wu and Cohen. The lattice constant of $Ba_{1-x}V_xS$ decreases with increasing concentration (x) of V atom due to the difference between the ionic radii of barium and vanadium atoms. We have found that the $Ba_{0.75}V_{0.25}S$ and $Ba_{0.5}V_{0.5}S$ compounds are half-metallic ferromagnetic with total magnetic moments of $3 \mu_B$ per V atom, while for high concentration $x = 0.75$, the $Ba_{0.25}V_{0.75}S$ becomes nearly half-metallic owing to the broadening of 3d (V) states in the gap. The exchange coupling between the 3d (V) levels and conduction bands is ferromagnetic, confirming the magnetic nature of $Ba_{1-x}V_xS$ compounds. Therefore, the $Ba_{1-x}V_xS$ compound doped with a low vanadium concentration seems to be a potential candidate for spintronics applications.

Key words: Exchange Coupling, p-d exchange splitting, Half-metallic Ferromagnetic, Spintronics