

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 3ième Cycle

Spécialité : Spectroscopie moléculaire

Filière : Physique

Spécialité : Spectroscopie moléculaire

Par :

LAKHDARI HABIBA

Thème :

**Etude de la performance des propriétés électroniques
et magnétiques des semiconducteurs magnétiques dilués
des matériaux basés sur le BaO**



Thèse soutenue le **xx/xx/2019** devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	LASRI Boumedine	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	DOUMI Bendouma	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	ELKEURTI Mohammed	Pr.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	ZEMOULI Mostefa	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	BENSAID Djillali	MCA	Centre universitaire Ain temouchent	Examineur
06	MOKADDEM Allel	MCA	Centre universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur

Année Universitaire 2018-2019

Dédicaces

À la mémoire de mon défunt Père.

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre.

Ma Mère.

À mon mari qui a toujours été à mes côtés.

À mes Chères Enfants.

À Mes Frères et Sœurs.

À toute Ma Famille.

À tous mes amis.

Je dédis ce modeste travail

Remerciements

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

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à monsieur Doumi Bendouma directeur de ma thèse, maître de conférences à l'université de Saïda et monsieur Elkeurti Mohammed co-directeur de ma thèse, professeur à l'université de Saïda, pour ses patiences et orientations. Je les remercie pour ses esprits scientifiques et ses disponibilités à tout moment qu'ils m'ont guidé vers le bon chemin pour réalisé ce travail de thèse.

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 Lasri Boumediène 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 Zemouli Mostefa maître de conférences à l'université de Saïda, monsieur Bensaid Djillali maître de conférences au centre universitaire de Aïn Témouchent et monsieur Mokaddem Allel, maître de conférences au centre universitaire Nour Bachir El Bayadh, qui mon fait l'honneur en acceptant de faire partie de ce jury pour examiner ma thèse de doctorat.

SOMMAIRE

Table des matières

Introduction générale	01
Bibliographie	05
CHAPITRE I (Semiconducteurs Magnetiques et Spintronique)	07
I-1 L'électronique de spin (Spintronique).....	08
I-2 La magnétorésistance géante GMR.....	09
I-3 Les jonctions tunnel magnétiques	10
I-4 Les semiconducteurs magnétiques dilués DMS	11
I-5 Interactions d'échanges dans les DMS	13
I-5.1 L'interaction d'échange sp-d	13
I-5.2 Le double échange	14
I-5.3 Le super échange d-d	15
I-5.4 Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida)	17
I-6 Les différents groupes de semiconducteurs magnétiques dilués DMS	18
I-6.1 Les DMS à base des semi-conducteurs IV-VI	18
I-6.2 Les DMS à base des semi-conducteurs II-VI	19
I-6.3 Les DMS à base des semiconducteurs III-V	20
I-6.4 Les DMS à base des semi-conducteurs IV	20
I-7 Matériaux demi-métalliques	21
Bibliographie	23

CHAPITRE II

La théorie de la fonctionnelle de la densité -Density Functional Theory- (DFT)	27
II-1 Les méthodes d'approximations	28
II-1.1 Hamiltonien d'un système multiélectronique	28
II-1.2 Approximation Born-Oppenheimer	29
II-1.3 Approximation de Hartree	30
II-1.4 Approximation de Hartree-Fock	32
II-2 Présentation de la théorie fonctionnelle de la densité -DFT-.....	33
II-2.1 Introduction	33
II-2.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	35
II-2.3 L'idée de Kohn et Sham	36
II-2.4 Equations de Kohn et Sham	38
II-2.5 Approximation de la densité locale (LDA)	39
II-2.6 Approximation du gradient généralisé (GGA)	42
II-3 Procédure d'autocohérence du calcul du potentiel	43
II-4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	45
II-4.1 Présentation de la méthode FP-LAPW	45
II-4.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	45
II-4.3 Principe de la méthode FP-LAPW	49
II-4.3.1 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	51
II-4.3.2 Construction des fonctions radiales	52
Bibliographie.....	53

CHAPITRE III

(Résultats et interprétations)	56
III-1 Détails des calculs	57
III-2 Propriétés structurales des matériaux BaO et Ba _{1-x} Cr _x O	59
III-2.1 Présentation des structures	59
III-2.2 Paramètres structuraux	60
III-3 Propriétés électroniques et demi-métalliques des matériaux BaO et Ba _{1-x} Cr _x O	62
III-3.1 Densités d'états électroniques (DOS)	62
III-3.2 Structures de bandes	63
III.4 Propriétés magnétiques des composés Ba _{1-x} Cr _x O	69
III-4.1 Moments magnétiques	69
III-4.2 Interactions d'échanges	70
Bibliographie	73
Conclusion	75
Publication.....	77

Liste des Abréviations

DMS	Semiconducteurs magnétiques dilués
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
TMR	La magnéto-résistance à effet tunnel
MTJ	La jonction tunnel magnétique
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	(a) Premières observations de la magnétorésistance géante à Orsay dans des multicouches Fe/Cr (001). (b) Schéma du mécanisme de la GMR	09
Figure I.2	Double échange : cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles	15
Figure I.3	Interaction super-échange. À Gauche : Fonction d'onde pour les deux arrangements de spins antiparallèles et parallèles. Le saut n'est possible que pour l'arrangement antiparallèle qui réduit l'énergie cinétique. À droite : Évolution de quatre ordres permettant d'un échange de spin entre deux atomes de Mn via la création fictive de deux trous dans la bande de valence. Les flèches pleines et pointillées représentent les spins dans l'état initial et final, respectivement.	16
Figure I.4	Schéma de l'interaction d'échange indirect RKKY. Les signes (+) et (-) indiquent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement des états d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques.	18
Figure I.5	Comportement électronique d'un matériau demi-métallique	22
Figure II.1	Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système	43
Figure II.2	Potentiel « Muffin-Tin »	46
Figure III.1	Variations des énergies totales en fonction des volumes des matériaux BaO et $Ba_{1-x}Cr_xO$. (a) BaO, (b) $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, (c) $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ et (d) $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$.	58

Figure III.2	Structures cristallines des matériaux BaO et Ba _{1-x} Cr _x O. (a) BaO, (b) Ba _{0.75} Cr _{0.25} O, (c) Ba _{0.5} Cr _{0.5} O et (d) Ba _{0.25} Cr _{0.75} O	60
Figure III.3	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.75} Cr _{0.25} O.....	66
Figure III.4	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.5} Cr _{0.5} O.....	66
Figure III.5	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.75} Cr _{0.25} O.....	67
Figure III.6	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de BaO.....	67
Figure III.7	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.75} Cr _{0.25} O.....	68
Figure III.8	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.5} Cr _{0.5} O.....	68
Figure III.9	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) de Ba _{0.25} Cr _{0.75} O.....	69

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 BaO, Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, Ba_{0.5}Cr_{0.5}O et Ba_{0.25}Cr_{0.75}O..... 61
- Tableau III -2** Les calculs des bandes interdites telles que le gap direct ($E^{X X}$) de BaO et les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) et demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires des composés Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, Ba_{0.5}Cr_{0.5}O et Ba_{0.25}Cr_{0.75}O..... 65
- Tableau III -3** Moments magnétiques totaux et partiels par atome de Cr (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de Muffin-tin et dans les sites interstitiels des matériaux Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, Ba_{0.5}Cr_{0.5}O et Ba_{0.25}Cr_{0.75}O..... 70
- Tableau III -4** Les splittings d'échanges $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ et $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$, et les constantes d'échanges $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ des composés Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, Ba_{0.5}Cr_{0.5}O et Ba_{0.25}Cr_{0.75}O..... 71
-

Introduction générale

Introduction générale :

Récemment, un moderne domaine de l'électronique a été développé, connue sous le terme électronique de spin ou spintronique. Il est basé sur le spin de l'électron comme un deuxième degré de liberté pour stocker et traiter les données [1]. Au cours des dernières années, les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) ont attiré un intérêt considérable car ils constituent une classe importante de matériaux demi-métalliques ferromagnétiques (Half-Metallic Ferromagnets) (HMF) en raison de leurs structures électroniques qui présentent un caractère semiconducteur dans un canal de spin et une nature métallique dans l'autre direction, qui produisent des composés prometteurs pour l'injection de spin dans les applications en spintronique [2-7]. Les composés HMF peuvent être largement utilisés dans les dispositifs spintroniques comme l'injection de spin, les filtres de spin, les valves de spin, les jonctions tunnel et les mémoires vives magnétiques [8]. Les dispositifs spintroniques présentent de nombreux avantages par rapport aux dispositifs de semiconducteurs classiques, tels que la non-volatilité, la haute densité de transistor, la consommation d'énergie électrique réduite et la vitesse de traitement des données plus élevée [9-11].

Les DMS basés sur des semiconducteurs II-VI dopés par des métaux de transition sont des candidats potentiels pour les applications de spintronique dû à leur performance demi-métallique ferromagnétique [12-14] et la stabilité de leur état ferromagnétique à des températures supérieures à la température ambiante [2]. Les oxydes de métaux alcalino-terreux de type II-VI forment une classe importante de matériaux, car ils constituent un lien entre les halogénures fortement ioniques et les semiconducteurs largement covalents [15-17]. Ces composés ont beaucoup attiré d'attention à cause

de leurs applications technologiques potentielles allant de la catalyse à la microélectronique [18-20].

L'oxyde de baryum BaO appartient au groupe des matériaux oxydes binaires de métaux alcalino-terreux de type II-VI, il possède une grande bande interdite due à sa forte ionicité [18]; c'est un composant important pour l'application d'un émetteur thermo-ionique d'électrons [21]. En outre, le BaO est considéré comme un matériau DMS potentiel pour diverses applications de la spintronique et de l'optoélectronique, telles que les dispositifs émettant de la lumière et les dispositifs de mémoire ultra basse consommation [22-25]. Récemment, plusieurs études ont été menées sur les propriétés demi-métalliques et magnétiques des systèmes DMS à base des semiconducteurs II-VI, telles que les propriétés demi-métalliques magnétiques du BaTe substitué au Cr [5], le comportement demi-métallique ferromagnétique dans le $Sr_{1-x}V_xO$ [14], le caractère demi-métallique ferromagnétique de chalcogénures alcalino-terreux dopés au Eu [26], les propriétés magnétiques de $Zn_{1-x}TM_xTe$ (TM = Mn, Fe, Co, Ni) [27], la caractérisation magnétique du nanocristallin de $Zn_{1-x}Co_xO$ synthétisé par la réaction de combustion [28], les propriétés magnétiques des semiconducteurs oxydes de type II-VI dopés aux métaux de transition [29] et la propriété demi-métallique ferromagnétique dans le SrO dopé au vanadium [30].

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de dopage de l'impureté magnétique de chrome (Cr) sur les paramètres structuraux, les structures électroniques et les propriétés demi-métalliques ferromagnétiques du $Ba_{1-x}Cr_xO$ aux différentes concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Nous avons utilisé dans nos calculs les méthodes de premier principe telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) (DFT) [31, 32], l'approche des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel

complet (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) (FP-LAPW) et l'approximation du gradient généralisée de Wu et Cohen [33], implémentées dans le code WIEN2k [34].

Nous avons présenté notre thèse en trois chapitres. Nous avons présenté dans le premier chapitre, le moderne domaine de l'électronique de spin, ainsi que les semiconducteurs demi-métalliques ferromagnétiques, qui sont des matériaux potentiels aux applications en spintronique. Nous avons discuté l'origine du ferromagnétisme dans ces composés induits par différentes interaction magnétiques entre les états localisés des impuretés magnétiques et les porteurs de charges délocalisées du semiconducteur hôte. Le deuxième chapitre consiste en une discussion des différentes approximations de l'Hamiltonien d'un système électronique telles que l'approximation de Born-Oppenheimer [35] et de Hartree-Fock des électrons indépendants, ainsi que la méthode FP-LAPW nécessaires à la reformulation de la DFT. Le concept de cette théorie s'exprime à travers de la description de l'énergie totale d'un système multiélectronique en interaction comme une fonctionnelle de la densité électronique [31, 32]. Dans le dernier chapitre, nous avons présenté les détails de nos calculs, les résultats et les interprétations des propriétés trouvées telles que les paramètres structuraux, les structures électroniques, la nature magnétique, les splittings et les constantes d'échanges des composés $Ba_{1-x}Cr_xO$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Nous avons terminé notre étude par une conclusion générale sur le comportement demi-métallique ferromagnétique des composés $Ba_{1-x}Cr_xO$ et la possibilité de les utiliser comme candidats potentiels pour les applications en spintronique.

Bibliographie (Introduction générale)

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. Von Molnar, M.L. Roukes, A.Yu Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294, 1488 (2001)
- [2] Akbar, W., Nazir, S.: *Alloy. Compd.* 743, 83-86 (2018)
- [3] Lone, I.U.N., Sirajuddeen, M.M.S.: *Mater. Chem. Phys.* 203, 65-72 (2018)
- [4] Espitia-Rico, M.J., Parra, O.S., López, C.O.: *J. Magn. Magn. Mater.* 451, 295–299 (2018)
- [5] K. Berriah, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer, Araújo, J.P.: *J. Comput. Electron.* 17, 909–919 (2018)
- [6] Doumi, B., Mokaddem, A., Ishak-Boushaki, M., Bensaid, D.: *Sci. Semicond. Process.* 32, 166–171 (2015)
- [7] Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Dahmane, F., Mogulkoc, Y., Tadjer, A.: *Superlattices Microstruct.* 88, 139–149 (2015)
- [8] Zhang, L., Wang, X., Cheng, Z.: *Alloy. Compd.* 718, 63-74 (2017)
- [9] Yu, Y.B., Thompson, S.M.: *Spintronic Materials and Technology*. Taylor & Francis Group New York, (2006)
- [10] Kaminska, M., Twardowski, A., Wasik, D.: *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 19, 828–834 (2008)
- [11] Liu, J., Kang, W., Yang, X.L., Ma, C.G., Zheng, R.L.: *J. Supercond. Nov. Magn.* 31, 1227–1233 (2018)
- [12] 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)
- [13] 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)
- [14] Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: *J. Comput. Electron.* 16, 542–547 (2017)
- [15] Alfredsson, M., Brodholt, J.P., Wilson, P.B., Price, G. D., Cora, F., Calleja, M., Bruin, R., Blanshard, L.J., Tyers, R.P.: *Mol. Simulat.* 31, 367 (2005)

-
- [16] Bhardwaj, P., Singh, S., Gaur, N.K.: Mater. Res. Bull. 44, 1366–1374 (2009)
- [17] Bhardwaj, P., Singh, S.: Cent. Eur. J. Chem. 10, 1391-1422 (2012)
- [18] Yang, X., Wang, Y., Yan, H., Chen, Y.: Comp. Mater. Sci. 121, 61–66 (2016)
- [19] Schütt, O., Pavone, P., Windl, W., Karch, K., Strauch, D.: Phys. Rev. B 50, 3746 (1994)
- [20] Oganov, A.R., Dorogokupets, P.I.: Phys. Rev. B 67, 224110 (2003)
- [21] Khatib, M., Korek, M.: Spectrochim. Acta A 192, 401–410 (2018)
- [22] Kenmochi, K., Ann Dinh, V., Sato, K., Yanase, A., Katayama-Yoshida, H.: J. Phys. Soc. Jpn. 73, 2952 (2004)
- [23] Kenmochi, K., Seike, M., Sato, K., Yanase, A., Katayama-Yoshida, H.: J. Supercond. 18, 37-40 (2005)
- [24] Katayama-Yoshida, H., Sato, K., Fukushima, T., Toyoda, M., Kizaki, H., Dinh, V.A., Dederichs, P.H.: Phys. Stat. Sol. 204, 15-32 (2007)
- [25] Albanese, E., Pacchioni, G.: Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 3279-3286 (2017)
- [26] Jun, L., Xiao-Lan, Y., Wei, K.: Solid State Commun. 242, 11–15 (2016)
- [27] Mahmood, Q., Hassan, M., Faridi, M.A.: Chin. Phys. B 26, 027503 (2017)
- [28] Torquato, R.A., Shirsath, S.E., Kiminami, R.H.G.A., Costa, A.C.F.M.: Ceram. Int. 44, 4126–4131 (2018)
- [29] Shahjahan, M., Nizu, S.Y.: Comput. Condens. Matter 16, e00305 (2018)
- [30] Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: J. Electron. Mater. 47, 449-456 (2018)
- [31] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. 136, B864–871 (1964)
- [32] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. 140, A1133–1138 (1965)
- [33] Wu, Z., Cohen, R.E.: Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [34] 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)
- [35] Born, M., Oppenheimer, J.R.: Ann. Phys. 87, 457 (1927)

Chapitre I

Semiconducteurs magnétiques et spintronique

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

Les dispositifs électroniques traditionnels ou conventionnels, plus particulièrement les dispositifs microélectroniques, reposent sur la charge électrique des électrons, qui permet le contrôle le flux du courant par des champs électriques, où le spin (la rotation) de l'électron sur son axe - est ignoré. Cependant, les chercheurs ont trouvé maintenant que le spin de l'électron peut créer un courant appelé «courant de spin», comme le mouvement des électrons formant un courant de charge. L'idée d'utiliser le spin de l'électron dans des dispositifs électroniques a retenue l'attention depuis la découverte de la longue de durée de vie des spins dans les structures semiconducteurs en 1997 [1, 2]. Ce qui a conduit à l'apparition de l'électronique de spin ou spintronique «Spintronics» inventé par S. A. Wolf [3], ce moderne domaine est fondé sur le contrôle et la manipulation du spin électronique au lieu ou en plus de sa charge. On s'attend généralement à ce que l'ajout d'un degré de liberté de spin dans le traitement de l'information, il s'étendra les fonctionnalités des dispositifs classiques et permet de développer de nouveaux dispositifs électroniques à base de spin (dispositifs spintroniques). L'intérêt récent a été motivé par des exemples réussis de dispositifs métalliques spintroniques, tels que les têtes de lecture à base de métal ferromagnétique pour les disques durs et les mémoires vives magnétiques [1, 4].

Les premiers dispositifs spintroniques métalliques découverts en 1986 [5], étaient des structures de couches métalliques constituées d'une alternance de couches métalliques ferromagnétiques et non magnétiques dont la résistance électrique dépend fortement du champ magnétique externe. En fonction de l'orientation relative des aimantations dans les couches magnétiques, la conductance du dispositif change les grandes aimantations des couches parallèles vers des petites aimantations antiparallèles. Ce changement de résistance

s'appelle la magnétorésistance géante, c'est un effet de mécanique quantique qui résulte dans les structures de couches minces magnétiques [1]. Actuellement, la spintronique a des applications importantes telles que la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (Giant Magneto Resistance) (GMR), la magnétorésistance à effet tunnel (Tunnel Magnétorésistance) (TMR) et la mémoire vive magnétique (Magnetic Random Access Memory) (MRAM) de nos ordinateurs [6].

I-2 La magnétorésistance géante GMR :

La résistance électrique d'un conducteur change lorsqu'il est mis dans un champ magnétique, cet effet s'appelle la magnétorésistance. La magnétorésistance est largement amplifiée pour des multicouches magnétiques composés d'un assemblage de couches métalliques alternés ferromagnétiques et non magnétiques induisant la magnétorésistance géante (GMR). Cet effet a été observé dans de nombreux types de couches multi-magnétiques et des valeurs de résistance magnétique supérieures à 200 % ont été obtenues avec des multicouches alternées de Fe/Cr (Figure I-1) [7].

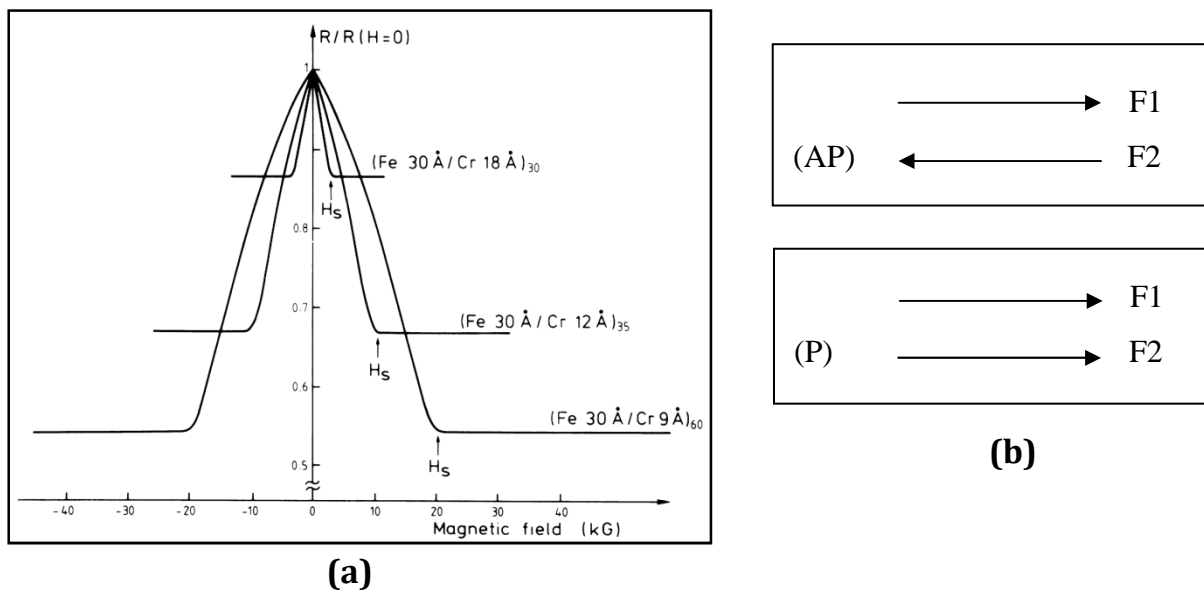


Figure I-1 (a) Premières observations de la magnétorésistance géante à Orsay dans des multicouches Fe/Cr (001). **(b)** Schéma du mécanisme de la GMR. [7]

Dans la Figure I-1 (a), pour la configuration magnétique parallèle (P) (bas), les électrons d'une direction de spin peuvent traverser facilement toutes les couches magnétiques et le court-circuit par ce canal conduit à une faible valeur de la résistance. Mais, pour la configuration antiparallèle (AP) (haute), les électrons de chaque canal sont ralentis une fois sur deux en traversant les couches magnétiques, et par conséquent, la résistance est élevée. Nous remarquons dans la Figure I.1 (a) que la résistance mesurée pour un courant parallèle aux couches, chute d'une valeur R_{AP} pour des couches antiparallèles (AP) à une valeur R_P pour des couches parallèles (P) quand un champ magnétique aligne les aimantations. Avec la définition adoptée aujourd'hui pour le rapport de la magnétorésistance (MR), $MR = 100 (R_{AP} - R_P) / R_P$, ce rapport (MR) vaut 80 % pour la multicouche de (Fe 3nm/Cr 0,9 nm) [7].

I-3 Les jonctions tunnel magnétiques :

Un autre phénomène important en spintronique est la magnétorésistance à effet tunnel (TMR) des jonctions tunnel magnétiques (Magnetic Tunnel Junctions) (MTJ) qui sont des jonctions tunnel avec des électrodes ferromagnétiques [8], qui constituent un autre phénomène important en spintronique. La résistance d'une MTJ est différente pour les configurations magnétiques parallèle et antiparallèle de leurs électrodes.

En 1975, Jullière [9] ont signalé certaines observations précoces sur les effets de la TMR aux petites et à basses températures, mais il était difficile pour les reproduire, et en réalité, ils n'ont pas été produits pendant 20 ans. D'un point de vue technologique, l'intérêt du MTJ par rapport aux vannes de spins métalliques provient de la direction verticale du courant et de la possibilité résultante d'une réduction de la taille latérale à une échelle submicronique par des techniques lithographiques. Les MTJ produisent un nouveau concept pour la mémoire

magnétique, appelé MRAM combinant le temps d'accès court de la RAM à base de semiconducteurs et le caractère non volatil des mémoires magnétiques [8]. Dans la première MRAM, mise sur le marché en 2006, les cellules mémoire sont des cellules MTJ avec une barrière en alumine. Les champs magnétiques générés par les lignes «mot» et «bit» sont utilisés pour changer leur configuration magnétique. La prochaine génération de MRAM, basée sur des jonctions tunnel MgO et un processus de commutation par transfert de spin, devrait avoir un impact beaucoup plus fort sur la technologie informatique [8, 10, 11].

I-4 Les semiconducteurs magnétiques dilués DMS :

Les semiconducteurs semi-magnétiques constituent un nouveau groupe de solides intermédiaire entre les semiconducteurs et les matériaux magnétiques. Les semi-conducteurs semi-magnétiques, également appelés semiconducteurs magnétiques dilués (Dilute Magnetic Semiconductors) (DMS), sont des solides dilués à base de semiconducteurs dans lesquels des cations sont remplacés par des métaux de transition ou des éléments de terres rares, où la structure cristallographique du semiconducteur est conservée et la constante de réseau varie en fonction de la composition. D'un point de vue magnétique, les DMS sont des matériaux magnétiques désordonnés, car les atomes magnétiques sont répartis de manière aléatoire dans le sous-réseau de cations du composé semiconducteur [12].

L'ambition générale étant d'utiliser des composés et des dispositifs à température ambiante, donc l'un des principaux objectifs de la recherche sur les matériaux DMS est de développer un semiconducteur ferromagnétique dont la température de Curie est bien supérieure à la température ambiante. L'avancement le plus intensément consiste à doper les semiconducteurs réguliers III-V ou II-VI avec des éléments magnétiques, tels que Mn ou Co. En général, les

atomes magnétiques (3d) dilués dans les matériaux DMS sont situés sur des sites de substitution et/ou interstitiels du semiconducteur hôte, et l'attention majeure a été portée sur les semiconducteurs de types III-V et II-VI, où le réseau sous-jacent présente une structure de wurtzite ou de blende de zinc, ont fait l'objet de plusieurs recherches. Un effet important pour les semiconducteurs II-VI, est qu'une plus grande concentration d'éléments 3d peut être substituée dans le réseau semiconducteur, jusqu'à 35 % d'atomes magnétiques peuvent être absorbés, ce qui devrait être comparé à 8 % pour les semiconducteurs III-V [13].

Les semiconducteurs magnétiques sont des matériaux promoteurs pour les dispositifs spintroniques puisque les électrons polarisés en spin injectés de contact ferromagnétiques métalliques peuvent avoir une durée de vie permettant le transfert de spin vers une autre électrode ferromagnétique où les informations de spin peuvent être lues. Le décalage de conductivité entre un contact en métal ferromagnétique et une région active à semiconducteur dégrade l'efficacité de l'injection de spin [14]. Il existe deux moyens fondamentaux d'éviter le déséquilibre de conductivité: l'un consiste à utiliser des contacts de tunnel, l'autre consiste à remplacer les métaux ferromagnétiques par des alliages semiconducteurs contenant des atomes de métaux de transition, tels que Fe, Mn et Co, à condition qu'ils possèdent la température ambiante ferromagnétique [14-16]. Les semiconducteurs ferromagnétiques amélioreraient les performances du dispositif en tant que structure entièrement semiconductrice peuvent être cultivés sur un réseau adapté à l'autre partie du dispositif, réduisant ainsi la densité de défauts, augmentant la durée de vie des supports d'équilibre et le temps de relaxation du spin [14].

I-5 Interactions d'échanges dans les DMS :

Le ferromagnétisme dans les semiconducteurs magnétiques dilués a fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales pour diverses applications en spintronique. Le point commun entre ces études est la découverte et l'interprétation de la nature de l'interaction magnétique entre les porteurs de charge dans ces matériaux. Ces mécanismes d'interaction d'échange sont importants car ils déterminent la température critique ferromagnétique et facilitent la conception de semi-conducteurs ferromagnétiques à haute température [14].

I-5.1 L'interaction d'échange sp-d :

L'effet des ions magnétiques d sur les porteurs de charge s ou p du semiconducteur hôte est décrit par d'interaction d'échange s-d (pour la bande de conduction) ou p-d (pour la bande de valence) [17]. En utilisant l'Hamiltonien d'Heisenberg, l'interaction d'échange sp-d est donnée par l'expression suivante [18] :

$$\hat{H} = - \sum_i J(r - R_i) \sigma \cdot S_i \dots \dots \dots (I.1)$$

où σ et S_i désignent les opérateurs de spin du porteur et le i-ème ion magnétique, respectivement. L'ion magnétique étant placé à la position caractérisée par le vecteur de réseau R_i . J est un opérateur efficace agissant sur les coordonnées spatiales du porteur.

En outre, l'approximation du champ moyen est généralement complétée par l'approximation des cristaux virtuels, rétablissant la périodicité des cristaux. Donc la distribution aléatoire des ions magnétiques et des cations hôtes sur le sous-réseau de cations est remplacée par une structure périodique avec des cations artificiels possédant les propriétés du cation hôte et de l'ion magnétique, moyennée sur la base des probabilités d'occupation comme poids. Dans le cadre

de ces approximations, l'Hamiltonien de l'ion porteur peut être décrit par les expressions suivantes [17]:

* pour les électrons de la bande de conduction

$$\hat{H} = -N_o \alpha x \sigma_z \langle S_z \rangle \dots \dots \dots (1.2)$$

* pour les porteurs de la bande de valence

$$\hat{H} = -N_o \beta x \sigma_z \langle S_z \rangle \dots \dots \dots (1.3)$$

Pour les porteurs de la bande de valence, N_o désigne le nombre de cellules par unité de volume, et $\alpha = \langle S/J/S \rangle$ et $\alpha = \langle X/J/X \rangle$ sont des intégrales d'échange pour les états de conduction et de valence, respectivement. Cette forme d'Hamiltonien appliquée aux états situés au point Γ de la zone de Brillouin produit un splitting de spins des bandes de conduction et valence. Pour les bandes de conduction, le splitting de spins est séparé par ΔE_c [17]:

$$\Delta E_c = |N_o \alpha x \langle S_z \rangle| \dots \dots \dots (1.4)$$

et pour les bandes de valence, le splitting de spins est séparé par ΔE_v :

$$\Delta E_v = |N_o \beta x \langle S_z \rangle| \dots \dots \dots (1.5)$$

Les constantes d'échanges $N_o \alpha$ et $N_o \beta$ sont déterminés à partir de ces deux relations. Généralement, les constantes d'échange $N_o \alpha$ sont positives et les $N_o \beta$ sont négatives, qui signifie que l'interaction est ferromagnétique et antiferromagnétique, respectivement [19].

I-5.2 Le double échange :

En 1951, Zener a proposé un mécanisme appelé l'interaction de double échange pour interpréter l'origine de la forte corrélation entre les comportements métallique et ferromagnétique dans certains matériaux [20]. Ce modèle décrit l'interaction ferromagnétique dans laquelle les ions sont utilisés pour transporter des électrons entre les états cationiques de manganèse de charges différentes, qui sont séparés par une distance très grande conduisant à un échange direct

(cation-cation) nul. D'après Zener, l'état fondamental doit être caractérisé par un arrangement parallèle de spins des électrons localisés. Donc, le déplacement de l'électron dans ce milieu doit être assuré par des spins locaux parallèles, conduisant à des interactions magnétiques-magnétiques (voir Figure 1.2) [21, 22].

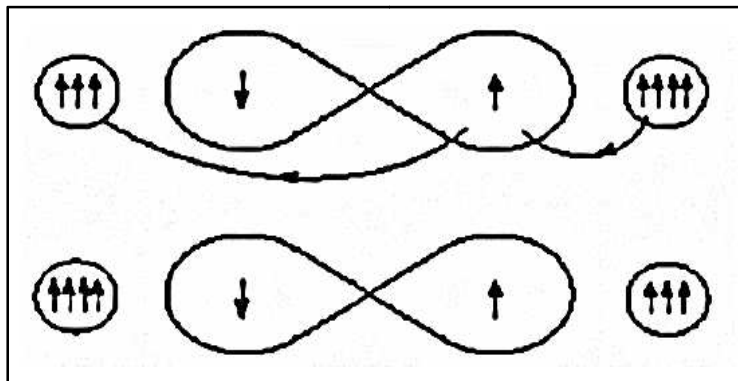


Figure 1-2 : Double échange : cas de deux ions Mn⁴⁺ et Mn³⁺ séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn⁴⁺ saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn³⁺. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn possèdent des spins parallèles.

I-5.3 Le super échange d-d :

L'interaction d'échange magnétique dans les DMS de type A_{1-x}Mn_xB entre les états d-d des spins des ions magnétiques (par exemple les ions de manganèse Mn) a également une grande importance. Cette interaction appelée super échange est décrite par l'Hamiltonian d'Heisenberg [18] :

$$\hat{H} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i \cdot S_j \dots \dots \dots (1.6)$$

où S_i et S_j sont les opérateurs de spin du i-ème et j-ème ion magnétique, respectivement. Les constantes d'échange J_{ij} s'atténuent rapidement avec la distance et sont principalement antiferromagnétiques [23].

Le cas le plus évident de l'échange indirect se produit à cause de l'interaction d'échange sp-d, où les électrons de la bande de valence seront attirés

ou repoussés par les ions magnétiques adjacents, selon la contribution de l'orientation des spins itinérants et localisés. Cela est expliqué par un arrangement spatial des spin-down et spin-up des électrons de la bande de valence, l'énergie totale du système atteignant un minimum pour un arrangement antiferromagnétique des spins voisins localisés [24-26], comme indiqué sur la Figure I.3.

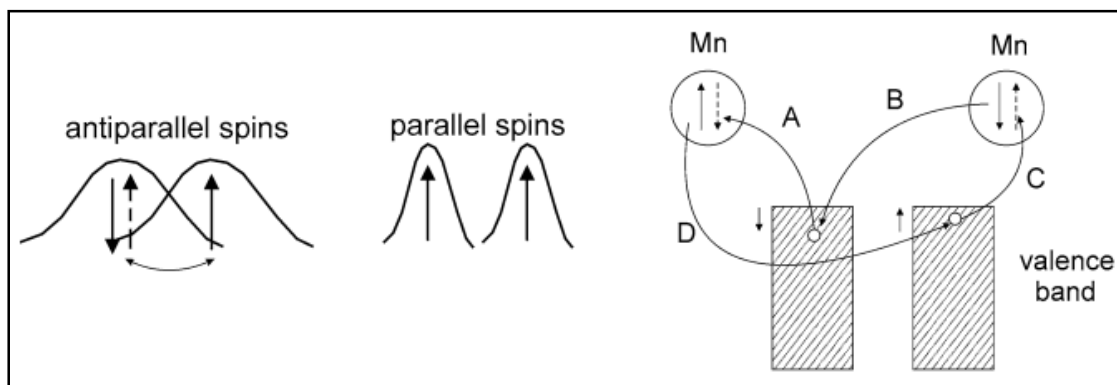


Figure I.3 Interaction super échange. **À Gauche** : Fonction d'onde pour les deux arrangements de spins antiparallèles et parallèles. Le saut n'est possible que pour l'arrangement antiparallèle qui réduit l'énergie cinétique. **À droite** : Évolution de quatre ordres permettant d'un échange de spin entre deux atomes de Mn via la création fictive de deux trous dans la bande de valence. Les flèches pleines et pointillées représentent les spins dans l'état initial et final, respectivement. [25, 26]

Des efforts considérables ont également été déployés pour expliquer le mécanisme responsable de l'échange Mn-Mn [23]. Pour éviter les arguments sémantiques, il convient de garder à l'esprit qu'il y a souvent un chevauchement considérable entre les différents mécanismes, comme le souligne Herring [27]. Dans le cas des DMS de type $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$, on peut en toute confiance négliger l'échange direct (en raison de la grande séparation Mn-Mn) et l'échange itinérant (qui se produit dans les métaux de transition). En utilisant la nomenclature de Herring, il ne reste que les échanges indirects [28, 29] et super exchange [30, 31].

Le premier résulte de la polarisation du milieu intermédiaire et le dernier est dû au mélange covalent des orbitales magnétiques et non magnétiques [23].

I-5.4 Le couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida) :

Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida ont introduit un mécanisme appelé l'interaction RKKY afin d'expliquer l'arrangement ferromagnétique dans les matériaux terres rares. Dans ce mécanisme, l'interaction est très forte qui est de type indirect induit par l'interaction entre les moments localisés des électrons 4f de terres rares induit par des électrons intermédiaires de la bande de conduction [28]. Le modèle RKKY implique que les interactions s-d ou p-d entre le spin du porteur et le spin localisé sont beaucoup moins importantes que l'énergie cinétique des électrons, c'est-à-dire que l'échange s-d est faible par rapport à la largeur de conduction ou la bande de valence, le double échange explore la limite opposée: l'interaction s-d est beaucoup plus forte que la largeur de la bande. C'est pourquoi le modèle RKKY peut être appliqué à la bande étroite liée à l'impureté magnétique [14]. Ce mécanisme est efficace pour les matériaux qui possèdent une grande densité de porteurs itinérants comme dans les composés les semiconducteurs fortement dégénérés et les métaux ainsi que pour le cas de certains DMS où le ferromagnétisme est induit à cause de la présence des porteurs itinérants [33].

Le modèle RKKY de Rudermann et Kittel est représenté par le schéma de la Figure 1.4, où l'interaction entre deux noyaux est indirecte induit par l'interaction hyperfine avec les électrons itinérants [28]. Cette situation est similaire à l'interaction d'échange indirecte entre deux atomes magnétiques [25]. Le mécanisme de RKKY peut être utilisé aux semiconducteurs magnétiques dilués afin de déterminer les interactions d'échanges indirects entre les moments

magnétiques localisés produits par les électrons et les trous résultant des impuretés magnétiques [33].

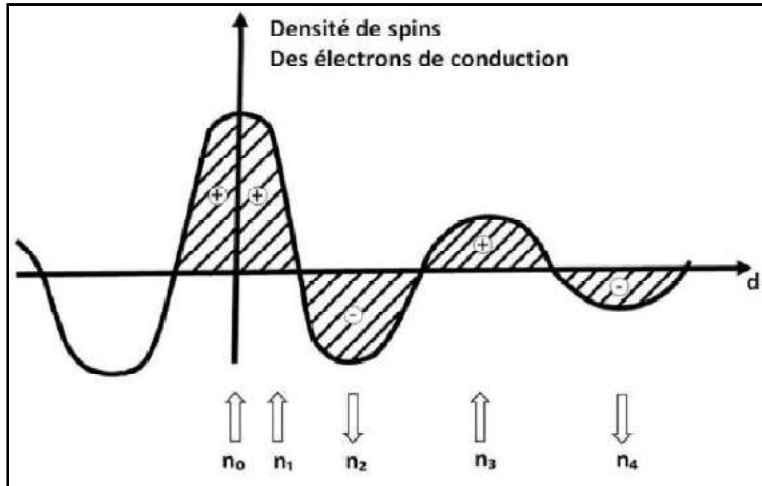


Figure I-4 : Schéma de l'interaction d'échange indirect RKKY. Les signes (+) et (-) indiquent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement des états d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques. [28]

I-6 Les différents groupes des semiconducteurs magnétiques dilués DMS :

Les DMS sont classés en différents types selon le comportement de leur bande interdite et sur la base de leurs interactions électroniques, tels que les DMS à base de semiconducteurs de type III-V, IV, IV-IV et II-VI.

I-6.1 Les DMS à base des semiconducteurs IV-VI :

Les DMS à base de semiconducteurs de type VI-VI constituent une classe de nouveaux matériaux qui montrent des propriétés très intéressantes et uniques. Pour des concentrations pas trop élevées d'ions magnétiques, ces composés ont des bandes interdites étroites directes au point de haute symétrie L de la zone de Brillouin [34]. Les propriétés magnétiques des composés IV-VI sont déterminées par des interactions antiferromagnétiques plus faibles que celles des matériaux II-VI à gap étroit [35, 36]. Les effets d'échange entre les atomes terres rares Eu-Eu

sont encore plus faibles par rapport à ceux des atomes de transition Mn-Mn [37]. D'autre part, l'étude de l'évolution des interactions magnétiques a montré que le principal intérêt de ces semiconducteurs magnétiques résulte des conséquences de l'interaction d'échange entre les porteurs itinérants entre les bandes de conduction et valence et les moments magnétiques localisés [38]. Auparavant, des indications d'effets induits par un échange négligeable pour les électrons dans $Pb_{1-x}Mn_xTe$ et $Pb_{1-x}Mn_xS$ ont été trouvées [39].

I-6.2 Les DMS à base des semiconducteurs II-VI :

Les semiconducteurs de type II-VI tels que les ZnTe, ZnS, ZnSe, CdSe, CdS, CuO et ZnO sont caractérisés par des larges bandes interdites. Dans les DMS à base de II-VI, les métaux de transition (TM) et les terres rares (RE) sont substitués aux sites cationiques (II) des semiconducteurs hôtes II-VI, en raison de leurs solubilités élevées plutôt que de l'autre groupe (VI). De plus, le ferromagnétisme à la température ambiante a été atteint dans de plusieurs composés du groupe II-VI. Les semiconducteurs du groupe oxyde II-VI sont des composés potentiels pour les applications de dispositifs spintroniques. Les effets magnéto-optiques importants de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ et de $Cd_{1-x-y}Hg_xMn_yTe$ sont déjà utilisés dans les isolateurs optiques [40].

Les propriétés magnétiques de la plupart des DMS à base de semiconducteurs II-VI possèdent soit à l'état paramagnétique soit à l'état de verre de spin, des propriétés étant peu attractives pour des applications pratiques. Le développement d'une nouvelle technologie de dopage pour les semiconducteurs II-VI a permis d'obtenir des matériaux DMS à base de dopage de type p. Les études théoriques ont prédit le ferromagnétisme dans certains de ces matériaux DMS s'ils sont fortement dopés [41].

I-6.3 Les DMS à base des semiconducteurs III-V :

Les DMS à base de semiconducteurs de type III-V sont adaptés mieux aux applications électroniques que les semiconducteurs II-VI, car ils possèdent une meilleure contrôlabilité des propriétés de transport électrique. Cette caractéristique a incitée les scientifiques pour étudier les DMS basés sur le groupe III-V [42]. En 1989, Munekata et al. ont fabriqué par l'épitanie de jets moléculaires à faible température un DMS à base du semiconducteur InAs tel que le $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [43]. Leurs travaux ont attiré beaucoup d'attention quand ils ont découvert le ferromagnétisme induit par les trous dans le composé $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ de type p [44]. Il a été constaté que la température de Curie augmentait avec la concentration de trous pour donner la plus haute T_c de 110 K dans le $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ avec $x = 0,05$ [45]. A cause de la technologie avancée pour la fabrication et la manipulation de couches minces de bonne qualité et de structures multicouches, un certain nombre d'études intéressantes ont été menées en physique fondamentale à base de structures de dispositifs comme d'injection de spin dans les diodes électroluminescentes (LED) [46, 42].

I-6.4 Les DMS à base des semiconducteurs IV :

Les semiconducteurs magnétiques dilués à base du groupe IV ont été étudiés intensément à cause de leur performance pour le développement d'une technologie de l'information basée sur le spin qui sera compatible avec la plateforme existante de silicium [47]. D'un point de vue technologique, l'injection de spin dans les semiconducteurs du groupe IV tels que le Si et le Ge a présentée une étape importante de ce développement [47-51], car elle permet d'intégrer la spintronique à la standard industrie actuel, fortement dominé par le Si et le SiO_2 . De plus, le Si est très attrayant en raison de sa longue durée de décohérence de spin, facteur essentiel pour les opérations de bits quantiques basées sur le spin

et de la correction d'erreur [51]. L'injection de spin dans le Si est difficile à mesurer [50]. Les techniques optiques standard appliquées aux semi-conducteurs III-V ne sont pas faciles à mettre en œuvre pour le Si à cause de sa bande interdite indirecte. Du côté technologique, il est difficile à la fois de réaliser une interface ferromagnétique (métal/silicium) de haute qualité pour l'injection de spin ou de ou pour doper magnétiquement le Si sans formation de précipités intermétalliques parasites [47]. La découverte du ferromagnétisme à haute température dans le Ge dopé par le Mn au laboratoire de recherche Navale [48] constituer un pas important dans le développement de ces matériaux [47].

I-7 Matériaux demi-métalliques :

Le terme "demi-métal" est introduit au début des années 1980 par De Groot et al. [52]. ils ont découvert que les structures électroniques du demi-Heusler NiMnSb montrent une nature métallique pour une direction de spins et un comportement semiconducteur pour les spins opposés. Par conséquent, le composé est moitié métal (demi-métallique) avec une polarisation en spin de 100 %. La polarisation P d'un matériau ferromagnétique est définie par l'expression suivante :

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

où $N^\uparrow(E_F)$ et $N^\downarrow(E_F)$ désignent les densités d'états électroniques au niveau de Fermi (E_F) des spins majoritaires et minoritaires, respectivement. Pour un composé demi-métal, la DOS domine E_F pour une direction de spin, tandis que pour l'autre direction elle égale à zéro, conduisant à une polarisation en spin égale à l'unité, c'est-à-dire $P = 100$ % (voir Figure I.5). Les matériaux demi-métalliques sont une source naturelle de courant polarisé en spin. Par conséquent, ils sont utiles pour développer les dispositifs spintroniques ainsi que les applications de manipulation de spin [53].

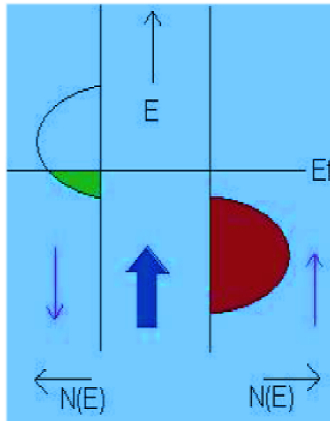


Figure I-5: Comportement électronique d'un matériau demi-métallique [52, 53]

Les phénomènes de l'injection et la détection de spin peuvent être considérées comme les étapes «d'entrée» et de «lecture» d'un dispositif logique dans lequel le spin est manipulé par des champs magnétiques internes ou externes ou par diffusion sélective du spin [54]. Il a été montré que les champs magnétiques efficaces internes des semiconducteurs avec interactions spin-orbite peuvent être utilisés pour réorienter les spins [55]. Ces champs magnétiques internes efficaces peuvent être manipulés avec des champs électriques externes appliqués [56, 57], ce qui implique de nouveaux mécanismes de déclenchement pour les transistors à spin [58]. De plus, la séparation des spins peut être obtenue grâce à l'effet de spin, d'abord observé dans les semiconducteurs [59-62], dans les métaux [63] et aussi à la température ambiante [64]. Le contrôle de l'effet de spin par effet de Hall peut être utilisé pour modifier les courants de spins en fonction de la magnitude ou même de la direction [65], en utilisant un effet Hall contrôlé pour acheminer les spins à des fins de logique. Enfin, il pourrait être possible de supprimer complètement les matériaux magnétiques grâce à la réalisation de la polarisation de spin spontanée à la température ambiante dans un semiconducteur non magnétique [54, 66, 67].

Bibliographie (Chapitre I)

- [1] Miah, M. I. *Materials Today*, 2(10), 5111–5116 (2015)
- [2] Awschalom, D.D., Loss, D., Samarth, N.: Eds, *Semiconductor spintronics and quantum computation*, Springer, Berlin, (2002)
- [3] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. Von Molnar, M.L. Roukes, A.Yu Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294, 1488 (2001)
- [4] H. Adachi, K. Uchida, E. Saitoh, S. Maekawa, *Rep. Prog. Phys.* 76, 036501 (2013).
- [5] G. Binasch, P. Grünberg, F. Sauerbach and W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39, 4828 (1989).
- [6] Rizal, C., Moa, B., Niraula, B.: *Magnetochemistry*, 2(2), 22 (2016)
- [7] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, et al. : *Phys. Rev. Lett.* 61(21), 2472–2475 (1988)
- [8] Fert, A.: *Thin Solid Films*, 517(1), 2–5 (2008)
- [9] Jullière, *Phys. Lett.* 54 A, 225 (1975)
- [10] Parkin, S. S. P., Kaiser, C., Panchula, A., Rice, P. M., Hughes, B., Samant, M., Yang, S.-H.: *Nature Materials*, 3(12), 862–867 (2004)
- [11] Yuasa, S., Nagahama, T., Fukushima, A., Suzuki, Y., Ando, K.: *Nature Materials*, 3(12), 868–871 (2004)
- [12] Gałazka, R. R.: *Semiconductor Materials: Dilute Magnetic Semiconductors. Encyclopedia of Modern Optics*, 352–357 (2005)
- [13] Sato, K., Bergqvist, L., Kudrnovský, J., Dederichs, P. H., Eriksson, O., Turek, I., an al.: *Rev. Mod. Phys.*, 82(2), 1633–1690 (2010)
- [14] Litvinov, V.: *Wide Band gap Semiconductor Spintronics*. (2016)
- [15] Tanaka, M., Ohya, S., Nam Hai, P.: *Appl. Phys. Rev.*, 1(1), 011102 (2014)
- [16] Liu, C., Yun, F., Morkoç, H.: *J Mater Sci-Mater. El.*, 16(9), 555–597 (2005)
- [17] Gaj, J. A., Kossut, J.: *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors. Springer Series in Materials Science. (Eds.)*. (2010)
- [18] Kossut, J.: *Phys. Stat. Sol. (b)* 72, 359 (1975)
- [19] Gaj, J.A., Planel, R., Fishman, G.: *Sol. State Commun.* 29, 435 (1979)
- [20] Zener, C.: *Phys. Rev.*, 81(3), 440–444 (1951)
- [21] Lardjane, S.: *Thèse de doctorat: Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semiconducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt*. HAL Id: tel-01005359 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01005359>

-
- [22] Wachter, P.: in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. ed. Gschneidner, J.K.A., Eyring, L.: Vol. 2; North-Holland, Amsterdam, p. 507 (1979)
- [23] Averous, M., Balkanski, M.: Semimagnetic Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors. (Eds.). (1991)
- [24] Dietl, T., Haury, A., Merle d'Aubigné, Y.: Phys. Rev. B, 55(6), R3347–R3350 (1997)
- [25] Cibert, J., Scalbert, D.: Diluted Magnetic Semiconductors: Basic Physics and Optical Properties - Spin Physics in Semiconductors, Springer, (2008)
- [26] Larson, B.E., Ehrenreich, H.: J. Appl. Phys. 67, 5084 (1990)
- [27] Herring, C.: in "Magnetism," Vol. IV, edited by Rado, G.T., Suhl, H.: Academic, New York, p. 99 (1963)
- [28] Ruderman, M. A., Kittel, C.: Phys. Rev., 96(1), 99–102 (1954)
- [29] Bloembergen, N., Rowland, T.J.: Phys. Rev., 97(6), 1679–1698 (1955)
- [30] Kramers, H. A.: Physica, 1(7-12), 825–828 (1934)
- [31] Anderson, P.W.: in "Solid State Physics," Vol. 14, edited by Seitz, F., Turnbull, D.: Academic, New York, p. 99 (1963)
- [32] Mukherjee, D., Dhakal, T., Srikanth, H., Mukherjee, P., Witanachchi, S.: Phys. Rev. B 81, 205202 (2010)
- [33] Skomski, R., Zhou, J., Zhang, J., Sellmyer, D.J.: J. Appl. Phys. 99 (2006)
- [34] Averous, M., Balkanski, M.: Semimagnetic Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors. (Eds.). (1991)
- [35] Anderson, J. R., Górska, M.: Solid State Comm., 52(6), 601–605 (1984)
- [36] Karczewski, G., von Ortenberg, M., Wilamowski, Z., Dobrowolski, W., Niewodniczańska-Zawadzka, J.: Solid State Comm., 55(3), 249–252 (1985)
- [37] Braunstein, G., Dresselhaus, G., Heremans, J., Partin, D.: Phys. Rev. B, 35(4), 1969–1972 (1987)
- [38] Furdyna, J. K.: J. Appl. Phys., 64(4), R29–R64 (1988)
- [39] Pascher, H., Fanter, E., Bauer, G., Zawadski, W., & Ortenberg, M.: Solid State Commun., 48(5), 461–465 (1983)
- [40] Onodera, K., Kimura, M., Masumoto, T.: Electron. Lett., 30(23), 1954–1955 (1994)
- [41] Ferrand, D., Cibert, J., Bourgoignon, C., Tatarenko, S., Wasiela, A., Fishman, G., Bonanni, A., Sitter, H., Kolesnik, S., Jaroszynski, J., Barcz, A., Dietl, T.: J. Cryst. Growth, 214-215, 387–390 (2000)
-

-
- [42] Sato, K.: Crystal growth and characterization of magnetic semiconductors. *Advances in Crystal Growth Research*, 303–319 (2001)
- [43] Górska, M., Anderson, J.R.: *Phys. Rev. B*, 38(13), 9120–9126 (1988)
- [44] Pascher, H., Röthlein, P., Bauer, G., von Ortenberg, M.: *Phys. Rev. B*, 40(15), 10469–10480 (1989)
- [45] Anderson, J.R., Kido, G., Nishina, Y., Górska, M., Kowalczyk, L., Golacki, Z.: *Phys. Rev. B*, 41(2), 1014–1018 (1990)
- [46] Bruno, A., Lascaray, J.P., Averous, M., Broto, J.M., Ousset, J.C., Dumas, J.F.: *Phys. Rev. B*, 35(4), 2068–2070 (1987)
- [47] Ozer, M., Zeng, C., Weitering, H.: *Magnetic Doping of Group IV Semiconductors. Handbook of Spintronic Semiconductors*, 193–223 (2010)
- [48] Park, Y.D., et al.: *Science*, 295(5555), 651–654 (2002)
- [49] Zeng, C., Erwin, S.C., Feldman, L.C., Li, A.P., Jin, R., Song, Y., et al.: *Appl. Phys. Lett.*, 83(24), 5002–5004 (2003)
- [50] Žutić, I., Fabian, J., Erwin, S.C.: *Phys. Rev. Lett.* 97(2), 026602 (2006)
- [51] Tyryshkin, A.M., Lyon, S.A., Astashkin, A. V., Raitsimring, A.M.: *Phys. Rev. B*, 68(19), 193207 (2003)
- [52] De Groot, R. A., Mueller, F. M., Engen, P. G. van, Buschow, K. H. J.: *Phys. Rev. Lett.*, 50(25), 2024–2027 (1983)
- [53] Manna, K., Sun, Y., Muechler, L., Kübler, J., Felser, C.: *Nat. Rev. Mat.*, 3(8), 244–256 (2018)
- [54] Awschalom, D.D., Flatté, M. E.: *Nat. Phys.*, 3(3), 153–159 (2007)
- [55] Kato, Y.K., Myers, R.C., Gossard, A. C. Awschalom, D.D. *Nature* 427, 50–53 (2004)
- [56] Koga, T., Sekine, Y. Nitta, J.: *Phys. Rev. B* 74, 041302 (2006).
- [57] Bergsten, T., Kobayashi, T., Sekine, Y. Nitta, J.: *Phys. Rev. Lett.* 97, 196803 (2006)
- [58] Datta, S. Das, B.: *Appl. Phys. Lett.* 56, 665–667 (1990).
- [59] Kato, Y.K., Myers, R. C., Gossard, A.C. Awschalom, D.D.: *Science* 306, 1910–1913 (2004)
- [60] Sih, V. et al.: *Nature Phys.* 1, 31–35 (2005)
- [61] Wunderlich, J., Kaestner, B., Sinova, J. Jungwirth, T.: *Phys. Rev. Lett.* 94, 047204 (2005).
- [62] Sih, V. et al.: *Phys. Rev. Lett.* 97, 096605 (2006)

- [63] Valenzuela, S.O. Tinkham, M.: Nature 442, 176–179 (2006)
- [64] Stern, N. P. et al.: Phys. Rev. Lett. 97, 126603 (2006)
- [65] Hankiewicz, E. M., Vignale, G. Flatté, M. E. Phys. Rev. Lett. 97, 266601 (2006)
- [66] Kato, Y., Myers, R.C., Gossard, A.C. Awschalom, D.D.: Phys. Rev. Lett. 93, 176601 (2004)
- [67] Silov, A. Yu. et al.: Appl. Phys. Lett. 85, 5929–5931 (2004).

Chapitre II

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

II-1 Les méthodes d'approximations :

II-1.1 Hamiltonien d'un système multiélectronique:

Soit un système multiélectronique en mécanique quantique composé de N noyaux et M électrons en interaction. La somme de l'opérateur de l'énergie cinétique totale (\hat{T}_T) et de l'opérateur l'énergie potentielle totale (\hat{V}_T) des différentes interactions électrostatique coulombiennes de l'ensemble de ces particules décrit l'Hamiltonien total (\hat{H}_T) associé à ce système, donné par la relation suivante [1-5]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Soit:

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

II-1.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Le calcul des structures électroniques des matériaux solides se fait par plusieurs méthodes de calculs mises au point, qui reposent sur certaines approximations bien connues. D'après Born et Oppenheimer [1], dû au dû au rapport $M_n / m_n \approx 1800$, on peut négliger le mouvement des noyaux par rapport aux électrons. Cette supposition offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques. Par conséquent, la fonction d'onde totale du système multiélectronique $\psi_R(\vec{R}, \vec{r})$ peut être décrite comme le produit de la fonction d'onde des noyaux ($\Phi(\vec{R})$) et la fonction d'onde décrivant les électrons ($\psi_R(\vec{r})$) [6], comme suit :

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

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

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

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].

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

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] :

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

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 Présentation 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 :

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

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

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

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 :

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

Avec :

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

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

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

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]:

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

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

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

$V_{xc}(r)$: 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) :

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

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 :

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

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]:

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

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

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

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 :

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

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 :

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

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

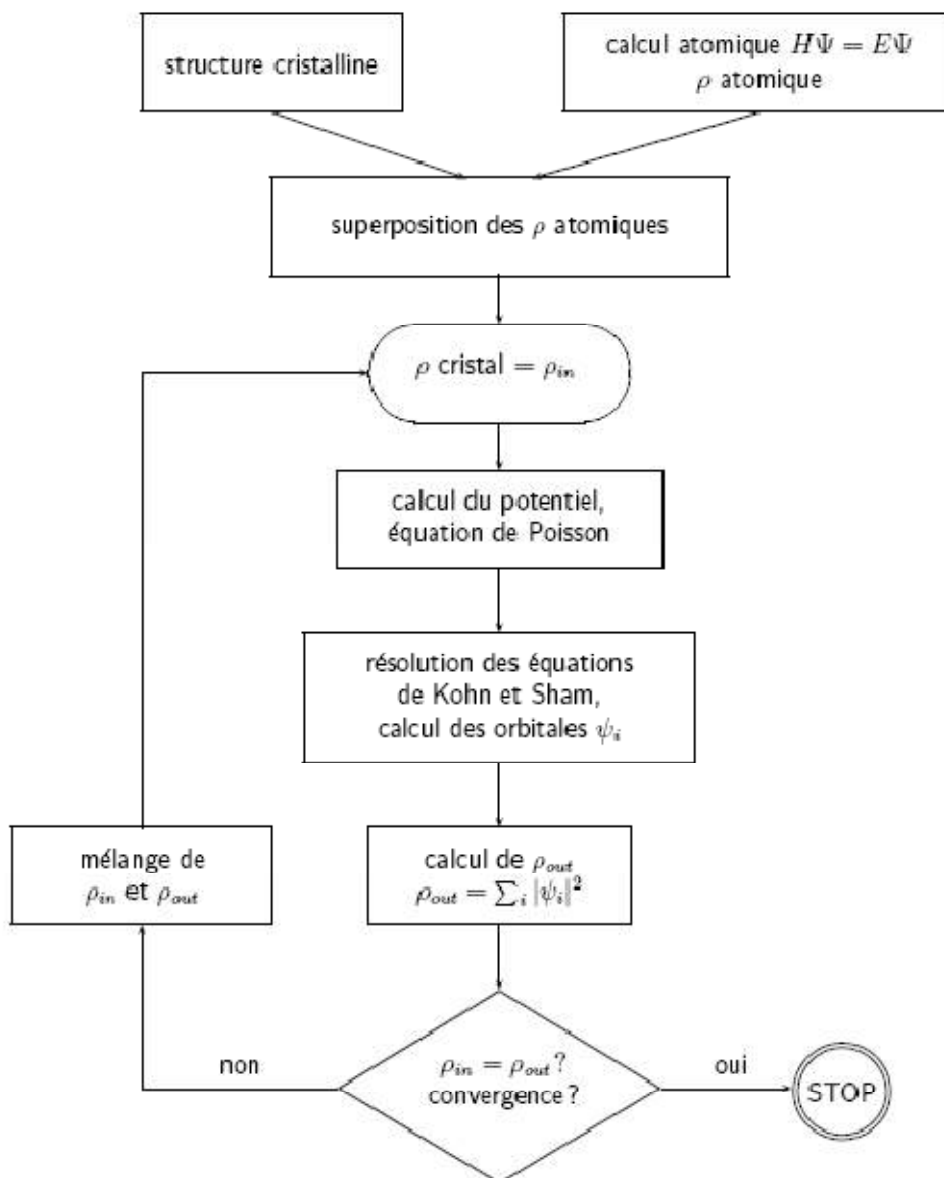


Figure II.1 : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

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 [34, 35].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [36] 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 [34]. 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).

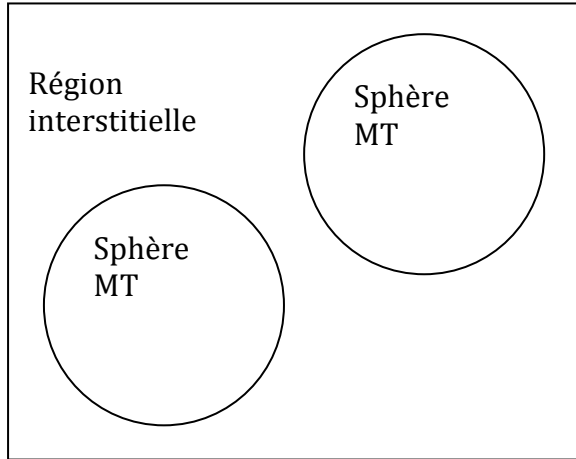


Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin »

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 [37] 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 [38-41], 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 :

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

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 :

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

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 [42] 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 [43] 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 [38, 41]. 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 [38]. 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 (Chapitre II)

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964).
- [4] Jenő Sólyom, “ Fundamentals of the Physics of Solids” , Volume 1 Structure and Dynamics, Translated by Attila Piróth, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [5] Ulrich Rössler, Solid State Theory “An Introduction”, Springer (2004).
- [6] Yves Quéré, physique des matériaux, paris (1988).
- [7] Jens P Dahl, Introduction to the Quantum World of Atoms and Molecules, World Scientific (2001).
- [8] Michael Tinkham, “Group Theory and Quantum Mechanics”, Dover Publications (2003).
- [9] Hans A. BETHE. Intermediate Quantum Mechanics. W. A. Benjamin, (1964).
- [10] John C. SLATER. Quantum Theory of Atomic Structure Volume 1. Mc Graw Hill, (1960).
- [11] M. Lannoo, J. Phys, 44, 1355. (1983).
- [12] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [13] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, edition ellipse, Paris (1986).
- [14] V.A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [15] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [16] J. C Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [17] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc, 34, 678 (1938).
- [18] Levente Vitos, Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers, “The EMTO Method and Applications”, Springer London (2007).

-
- [19] J. Callaway and N. H. March. Density functional methods: theory and applications. *Solid State Physics*, 38:135-221, (1984).
- [20] J. P. Perdew Y.Wang, in *Electronic Structure of Solid* 91 ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Academia Verlag, Berlin, p11, (1991).
- [21] A. D. Bercke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648, (1993).
- [22] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford university press New-York, (1989).
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140: A1133-A1138, (1965).
- [24] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 137, N°6, (1965).
- [25] D. J. Singh. *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academie Publishers, Boston, (1994).
- [26] L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys. C: Solid state Phys*, 4:2064-2083, (1971).
- [27] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566-569, (1980).
- [28] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground- and excited-state properties of LiF in the local-density formalism. *Phys. Rev. B*, 16:2901-2926, (1977).
- [29] A. Zunger and A. J. Freeman. Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. *Phys. Rev. B*, 15:5049-5065, (1977).
- [30] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon, New York (1978).
- [31] J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.*, 81:385-390, (1951).
- [32] K. Schwarz. Optimization of the statistical exchange parameter α for the free atoms H to Nb. *Phys. Rev. B*, 5:2466-2468, (1972).
- [33] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [34] J. L. Basdevant, *Mécanique Quantique*, édition ellipse, Paris (1986).

- [35] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [36] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev B* 24, 864 (1981).
- [37] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [38] D. J. Singh. *Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1994).
- [39] M. Weinert, E.Wimmer, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 26, 4571 (1982).
- [40] H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 30, 561 (1984).
- [41] A. Canning, W. Mannstadt, A.J. Freeman, *Comput. Phys. Commun.* 130, 233–243 (2000).
- [42] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [43] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).

Chapitre III

Résultats et interprétations

III-1 Détails des calculs :

Nous avons investigué les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde de baryum BaO substitué par le chrome (Cr) tels que les composés $Ba_{1-x}Cr_xO$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Nous avons utilisé dans notre étude les calculs de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1, 2] et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [3], introduites dans le code WIEN2k [4], où le potentiel d'échange et corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC) [5].

Les fonctions de base, et les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, dont les sphères atomiques ont un cutoff ($l_{\max} = 10$), et dans la région interstitielle en série de Fourier, ils sont étendus en ondes planes avec un cutoff ($R_{MT} k_{\max} = 9$), où R_{MT} est le rayon moyen des sphères de muffin-tin [3]. Nous avons traité les états de baryum (^{56}Ba): $5p^6 6s^2$, de l'oxygène (^{8}O): $2p^4$ et de chrome (^{24}Cr): $4s^1 3d^5$ comme des états de valence car leurs énergies sont relativement élevées. Les moyens des rayons des sphères de Muffin-tin des atomes Ba, O et Cr ont été choisis à condition que les sphères ne se chevauchent pas.

L'intégration sur les points k spéciaux de la zone de Brillouin a été effectuée par l'utilisation du schéma de Monkhorst et Pack [6, 7]. Nous avons utilisé les k -points de $(4 \times 4 \times 4)$ pour les composés BaO, $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$, et les k -points de $(4 \times 4 \times 3)$ pour le composé $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$. Le $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ se réduit à une structure tétragonale avec le groupe d'espace de $P4/mmm$ No. 123, tandis que les composés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$ ont des structures cubiques avec le groupe d'espace de $Pm\bar{3}m$ No. 221.

Nous avons effectué l'optimisation des paramètres structuraux des matériaux étudiés par 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, il nous faut entre sept et onze points spéciaux pour atteindre cette convergence.

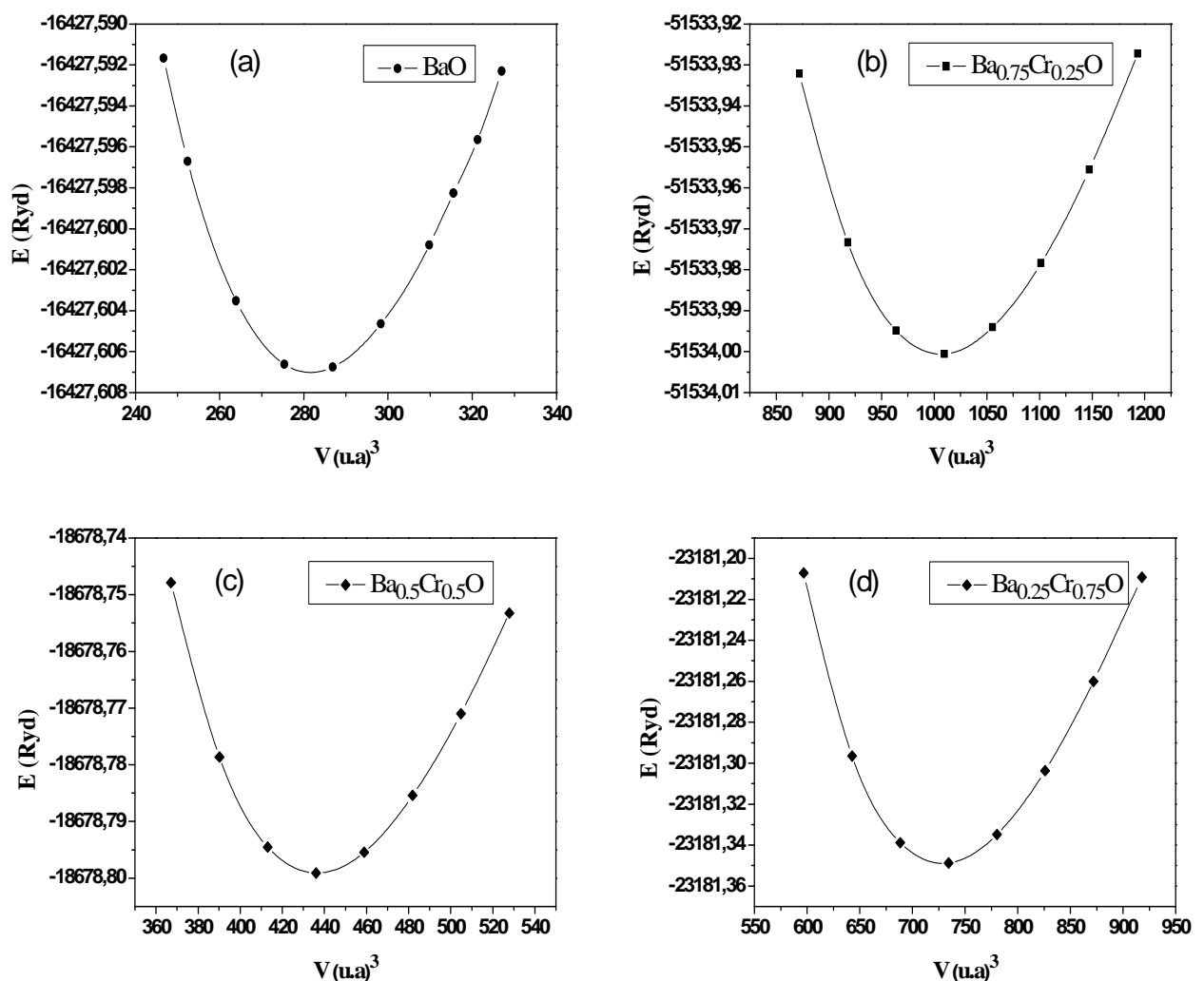


Figure III.1 : Variations des énergies totales en fonction des volumes des matériaux BaO et Ba_{1-x}Cr_xO. **(a)** BaO, **(b)** Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, **(c)** Ba_{0.5}Cr_{0.5}O et **(d)** Ba_{0.25}Cr_{0.75}O.

Nous avons calculé les paramètres structuraux des matériaux BaO, Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, Ba_{0.5}Cr_{0.5}O et Ba_{0.25}Cr_{0.75}O par l'ajustement des courbes des variations des énergies totales en fonction des volumes décrites par l'équation de Murnaghan [8], qui est montrée par l'expression suivante.

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

Les courbes de la Figure III.1 montrent les variations des énergies totales en fonction des volumes de nos matériaux. A partir des minimums de ces courbes, nous avons calculé les paramètres des réseaux des composés BaO, Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, Ba_{0.5}Cr_{0.5}O et Ba_{0.25}Cr_{0.75}O. Les modules de compressibilité (*B*) sont calculés par l'utilisation de la relation suivante :

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

Les dérivées des modules de compressibilité (*B'*) sont déterminés par l'expression suivante :

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

III-2 Propriétés structurales des matériaux BaO et Ba_{1-x}Cr_xO:

III-2.1 Présentation des structures :

L'oxyde de baryum BaO cristallise dans la phase rock-salt NaCl (B1) de groupe d'espace de $Fm\bar{3}m$ No. 225 [9], sa structure conventionnelle contient deux atomes Ba et O situés respectivement aux sites (0, 0, 0) et (0.5, 0.5, 0.5). Nous avons réalisé les supermailles de Ba_{1-x}Cr_xO de 8 atomes aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 en substituant un, deux et trois atomes de Ba par des impuretés de Cr. Pour la concentration $x = 0.5$, nous avons obtenu la structure tétragonale de Ba_{0.5}Cr_{0.5}O avec le groupe d'espace de $P4/mmm$ No. 123. Les supermailles Ba_{0.75}Cr_{0.25}O et Ba_{0.25}Cr_{0.75}O respectivement pour les concentrations $x = 0.25$ et 0.75 , possèdent des

structures cubiques avec le groupe d'espace de $Pm\bar{3}m$ No. 221. Les structures de nos matériaux sont présentées par la Figure III.2.

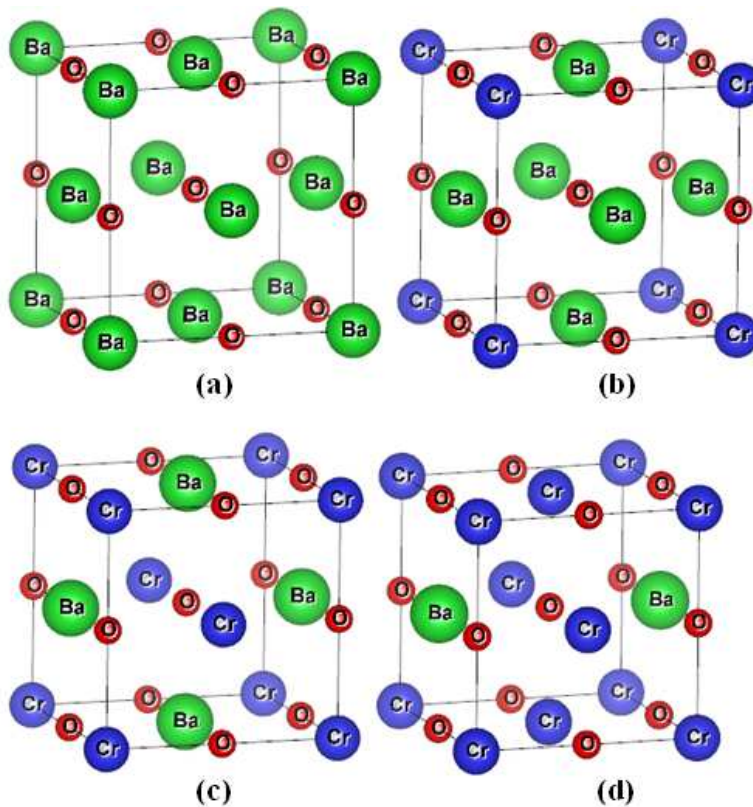


Figure III.2 : Structures cristallines des matériaux BaO et Ba_{1-x}Cr_xO.
(a) BaO, **(b)** Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, **(c)** Ba_{0.5}Cr_{0.5}O et **(d)** Ba_{0.25}Cr_{0.75}O.

III.2.2 Paramètres structuraux :

Les paramètres structuraux obtenus, tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et leurs premières dérivées (B') de BaO et de Ba_{1-x}Cr_xO aux différentes concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 par l'approximation GGA-WC [5], ainsi que d'autres calculs théoriques [9-12] et expérimentaux [13-16] sont donnés 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 BaO, Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, Ba_{0.5}Cr_{0.5}O et Ba_{0.25}Cr_{0.75}O.

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
Nos calculs				GGA-WC
BaO	5.507	78.59	4.91	
Ba _{0.75} Cr _{0.25} O	5.303	84.64	4.68	
Ba _{0.5} Cr _{0.5} O	5.056	98.64	4.65	
Ba _{0.25} Cr _{0.75} O	4.759	122.64	4.35	
Autres calculs				
BaO	5.594 [9]			GGA-PBE
	5.58 [10]			GGA-PBE
	5.604 [11]	75 [11]	4.1 [11]	GGA-PBE
	5.478 [12]	82.36 [12]	4.21 [12]	LDA
	5.539 [13]	75.6 [15]	5.67 [16]	Expérimentale
	5.525 [14]			Expérimentale

La constante de réseau du BaO calculée avec l'approche GGA-WC est en bon accord avec les données expérimentales [13, 14] et elle est meilleure que les calculs théoriques des références [9-11] et la référence [12] trouvés respectivement par l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [17] et par l'approximation de la densité locale (LDA) [18]. Ceci est dû à la performance précise du potentiel GGA-WC pour déterminer les propriétés structurales des solides [5, 19-24]. Pour les matériaux dopés Ba_{1-x}Cr_xO, nous avons constaté que le paramètre de réseau diminue avec l'augmentation de la concentration de l'atome de Cr dû à la différence entre des rayons atomiques des atomes de Cr et Ba. Par conséquent, le matériau dopé Ba_{1-x}Cr_xO devient plus dur lorsque la concentration de l'atome de Cr augmente.

Nous n'avons pas pu comparer nos résultats des paramètres structuraux à d'autres calculs car d'après nos connaissances il n'y a pas dans la littérature des travaux expérimentaux et théoriques réalisés sur les composés dopés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$.

III.3 Propriétés électroniques et demi-métalliques des matériaux $BaO Ba_{1-x}Cr_xO$:

Dans cette section, nous avons utilisé les paramètres des réseaux calculés pour déterminer les propriétés électroniques et demi-métalliques de $Ba_{1-x}Cr_xO$ en fonction de la concentration x de l'impureté du chrome (Cr). Afin de caractériser les structures électroniques de nos composés, nous avons étudié la contribution des densités d'états électroniques (DOS) et les structures de bandes autour du niveau de Fermi (E_F).

III.3.1 Densités d'états électroniques (DOS) :

La polarisation (P) d'un matériau est déterminé par les contributions des densités d'états électroniques des spins majoritaires (spin up) ($N_{\uparrow}(E_F)$) et les des spins minoritaires (spin down) ($N_{\downarrow}(E_F)$) autour du niveau de Fermi (E_F). La polarisation P est donnée par la relation suivante [25] :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots (III.4)$$

Les DOS totales et partielles des atomes Ba, Cr et O des composés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$ sont données par les Figures III.3, 4 et 5, respectivement. Les courbes de ces figures montrent que les états des spins majoritaires sont métalliques alors qu'un gap se produit au niveau de Fermi (E_F) pour les spins minoritaires. La DOS des spins majoritaires autour de E_F est principalement dominée par la contribution de l'hybridation p-d entre les états 2p des atomes d'oxygène (O) et les états 3d des impuretés de chrome

(Cr), tandis que la DOS des spins minoritaires est inexistant autour de E_F . Par conséquent, les composés $Ba_{1-x}Cr_xO$ révèlent un caractère demi-métallique pour toutes les concentrations. D'autre part, les états 3d de Cr des spins majoritaires sont divisés en deux niveaux : les états t_{2g} et e_g , où les t_{2g} sont totalement remplis et les e_g partiellement occupés. Donc, les états e_g sont situés au-dessus des états t_{2g} , expliquant que l'impureté de Cr est située dans l'environnement octaédrique. Le champ cristallin produit par l'environnement octaédrique des ions (O) divise les orbitales 3d de chrome (Cr) en deux types des états séparés; un triplet des états de base énergie t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et un doublet des états de haute énergie e_g (d_{x^2} and $d_{x^2-y^2}$) symétriques [22, 26], comme l'indique la Figure III.3. Les matériaux $Ba_{1-x}Cr_xO$ révèlent un caractère demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation de spin de 100 %, donc ils sont des candidats potentiels pour des applications de l'électronique de spin.

III.3.2 Structures de bandes :

Les figures III.6, 7, 8 et 9 représentent les structures de bandes polarisées en spin des matériaux BaO , $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$, respectivement, où les bandes 3d (Cr) sont représentées par des cercles pleins. Les courbes des systèmes dopés montrent que les bandes des spins majoritaires sont caractérisées par les niveaux 3d de (Cr) localisés dans le gap, tandis que pour les bandes minoritaires, les niveaux 3d sont totalement vides situés dans la bande de conduction éloignés du niveau de Fermi (E_F). Par conséquent, les bandes des spins majoritaires révèlent un caractère métallique car certaines bandes des états 3d de Cr coupent E_F , alors que les bandes des spins minoritaires montrent des bandes interdites autour de E_F . Donc, les structures de bandes polarisées en spin des composés $Ba_{1-x}Cr_xO$ sont

demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin de 100 %.

La figure III.6 montre clairement que les spins majoritaires et minoritaires de BaO possèdent les mêmes structures de bandes, qui sont caractérisées par un gap interdit direct (E^{XX}) situé au point de haute symétrie X entre le maximum des bandes de valence et le minimum des bandes de conduction. D'autre part, les figures III.7, 8 et 9 montrent que les bandes des spins majoritaires sont plus nombreuses que les bandes minoritaires dues à l'interaction d'échange entre les niveaux 2p de (O) et 3d de (Cr), ainsi des gaps demi-métalliques ferromagnétiques (DMF) (G_{DMF}) et des gaps demi-métalliques (G_{DM}) sont formés dans les bandes des spins minoritaires. Le gap DM est défini comme étant le minimum entre l'énergie la plus basse des bandes de conduction des spins majoritaires (*minoritaires*) par rapport au niveau de Fermi, et la valeur absolue de l'énergie la plus élevée des bandes de valence des spins majoritaires (*minoritaires*) [27, 28].

Les résultats des bandes interdites tels que le gap direct (E^{XX}) de BaO, les gaps DMF (G_{DMF}) et les gaps DM (G_{DM}) des spins minoritaires de $Ba_{1-x}Cr_xO$ aux différentes concentrations avec d'autres calculs théoriques [9, 29] et expérimentaux [30-32] sont présentés dans le Tableau III.2. Le gap direct de BaO calculé de 1.884 eV est en bon accord avec les calculs théoriques des références [9, 29]. Les composés dopés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$ possèdent des gaps DMF directs de 1.549, 1.277 et 1.032 eV, respectivement. Pour les bandes des spins minoritaires, nous constatons que les bandes 3d (Cr) s'élargissent fortement dans le gap quand la concentration de l'impureté de Cr augmente, ce qui entraîne la diminution du gap DMF.

Le gap demi-métallique est un facteur important pour déterminer l'utilisation d'un matériau en spintronique [22]; il est situé entre le minimum des bandes de conduction et le niveau de Fermi (E_F) pour le $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$ et

entre le maximum des bandes de valence et E_F pour les deux composés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$ et $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$. Le gap DM calculé est de 0.055 eV pour $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, et de 0.218 eV pour $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ et 0.308 eV pour $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$, il augmente avec l'augmentation de la concentration de Cr. Nous avons trouvé que les composés $Ba_{1-x}Cr_xO$ sont caractérisés par des gaps demi-métalliques et par un comportement demi-métallique ferromagnétique. Par conséquent, ils sont des candidats potentiels pour de possibles applications en spintronique.

Tableau III.2 :

Les calculs des bandes interdites tels que le gap direct (E^{XX}) de BaO et les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) et demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires des composés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$.

Composé	G_{DMF} (eV)	G_{DM} (eV)	E^{XX} (eV)	Méthode	Comportement
Nos calculs				GGA-WC	
BaO			1.884		Semiconducteur
$Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$	1.549	0.055			DMF
$Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$	1.277	0.218			DMF
$Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$	1.032	0.308			DMF
Autres calculs					
BaO			2.0 [9]	GGA-PBE	
			2.0 [29]	GGA-PBE	
			3.88 [30]	Expérimentale	
			4.1 [31]	Expérimentale	
			3.985 [32]	Expérimentale	

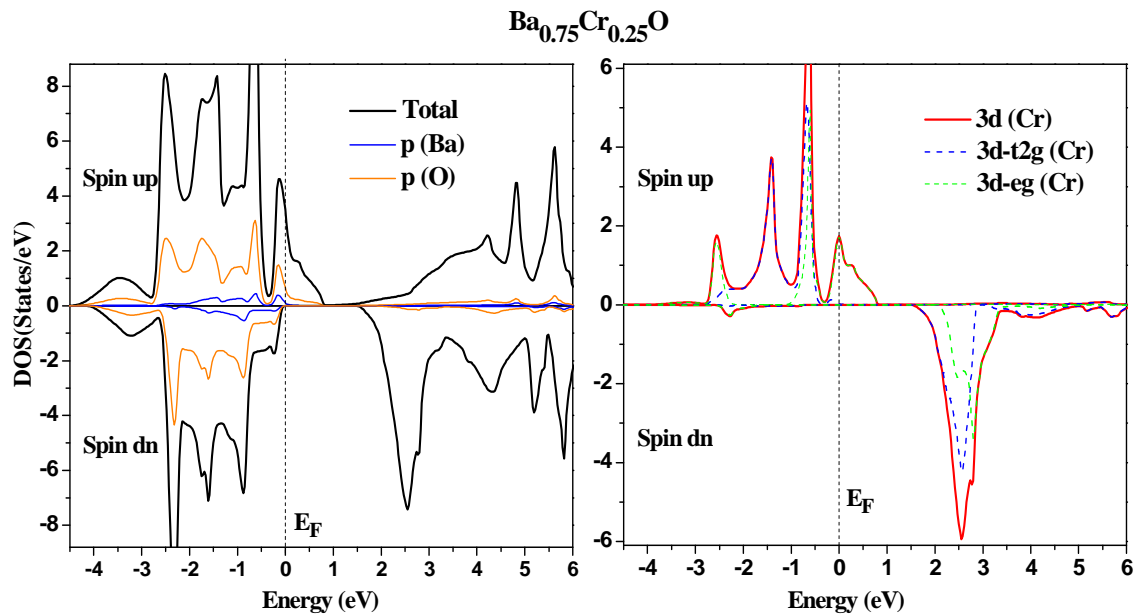


Figure III-3 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$.

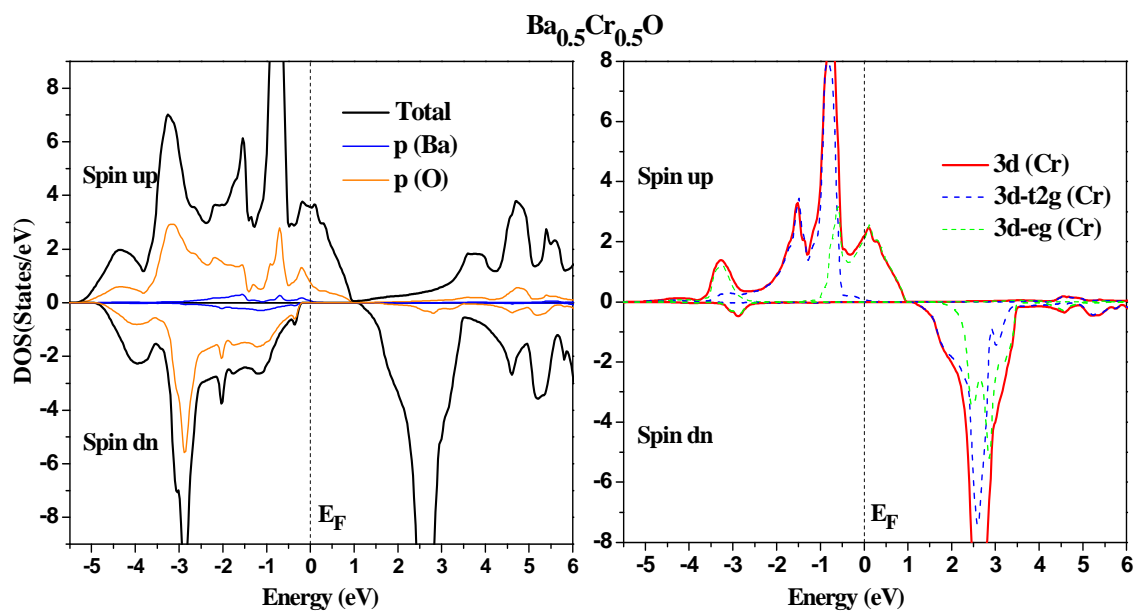


Figure III-4 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}$.

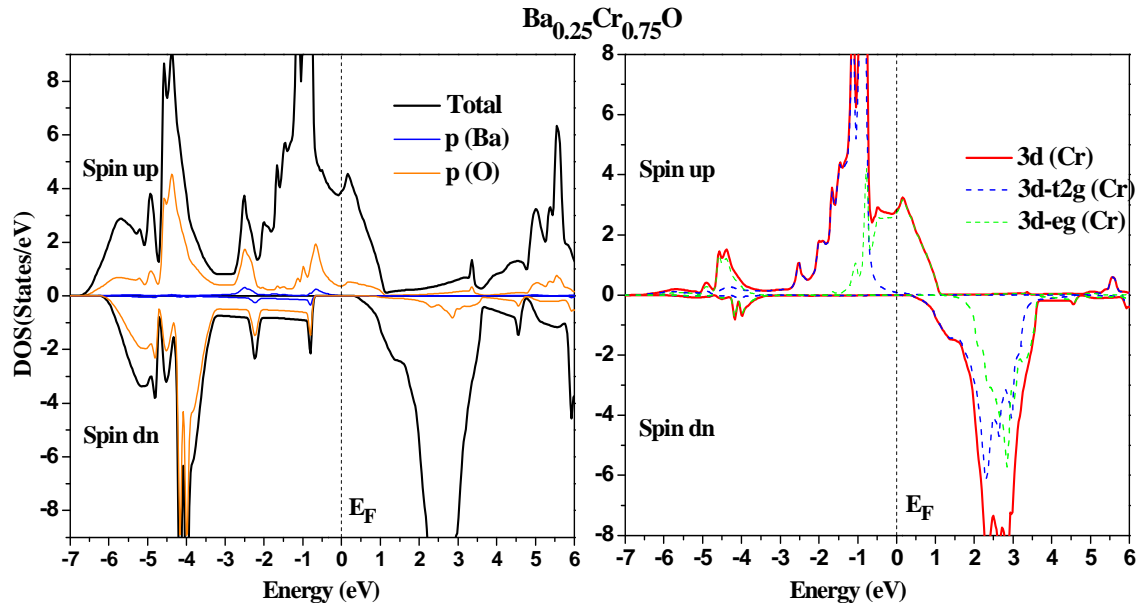


Figure III-5 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$.

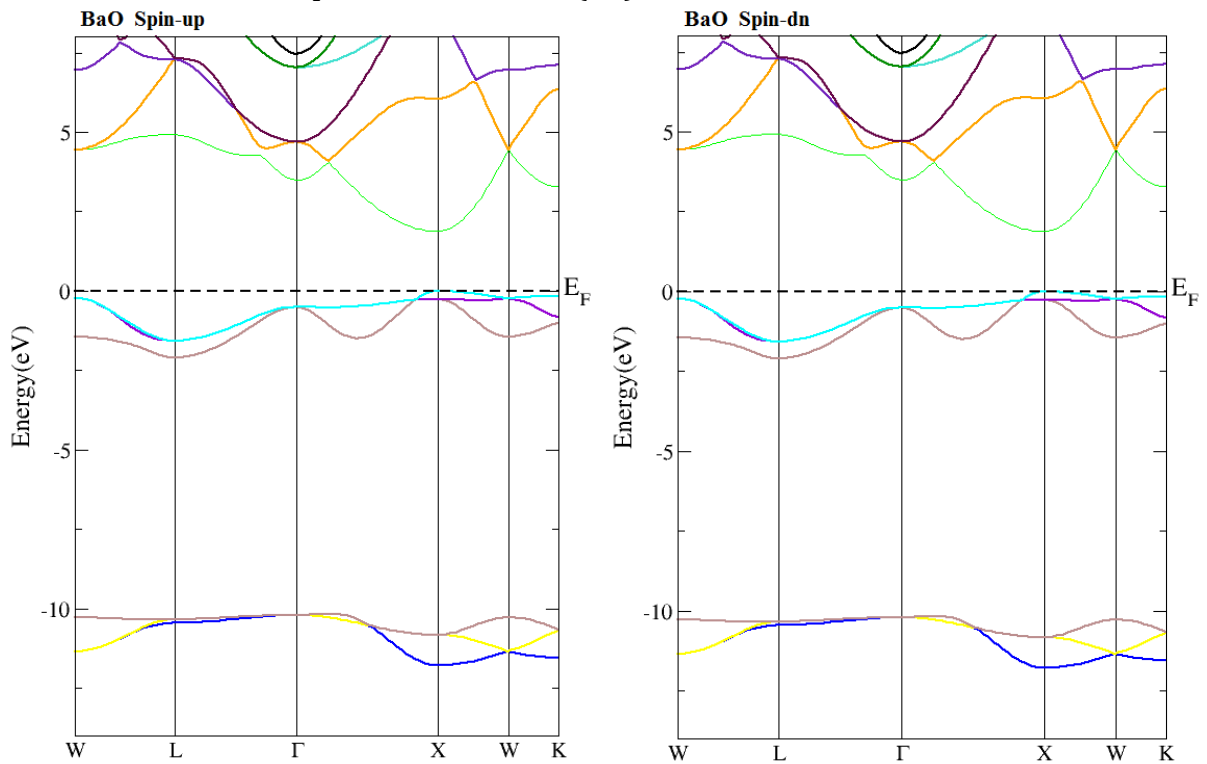


Figure III.6 : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de BaO.

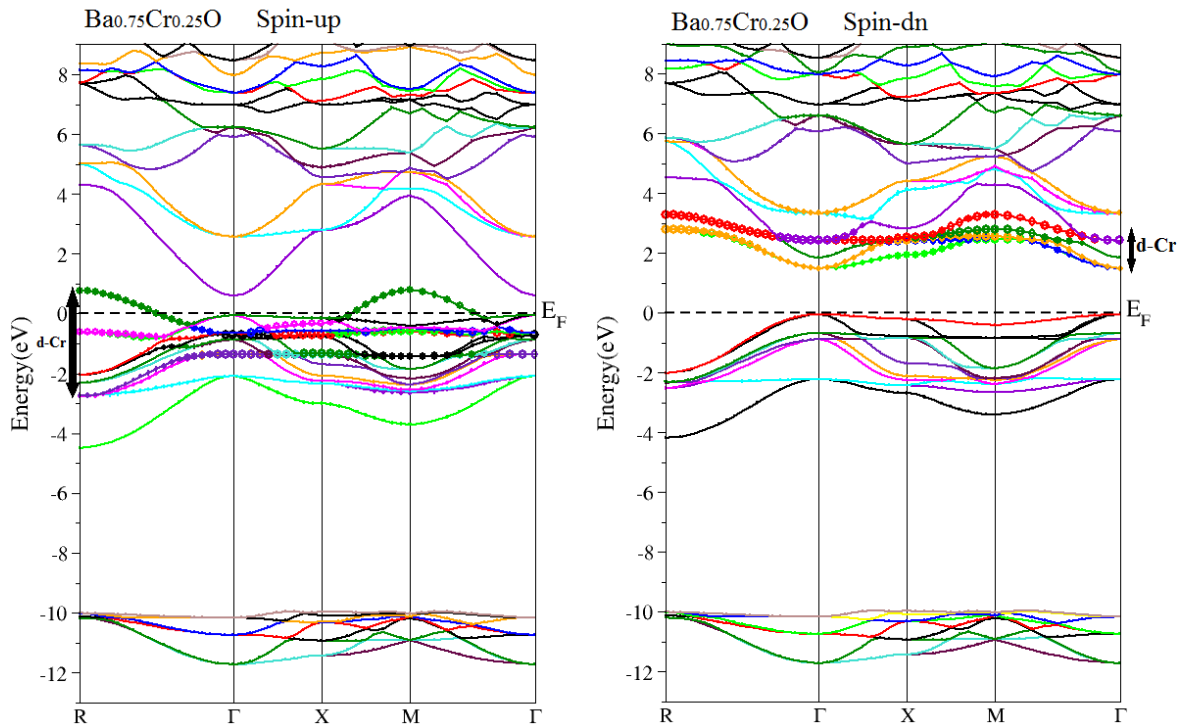


Figure III.7 : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$.

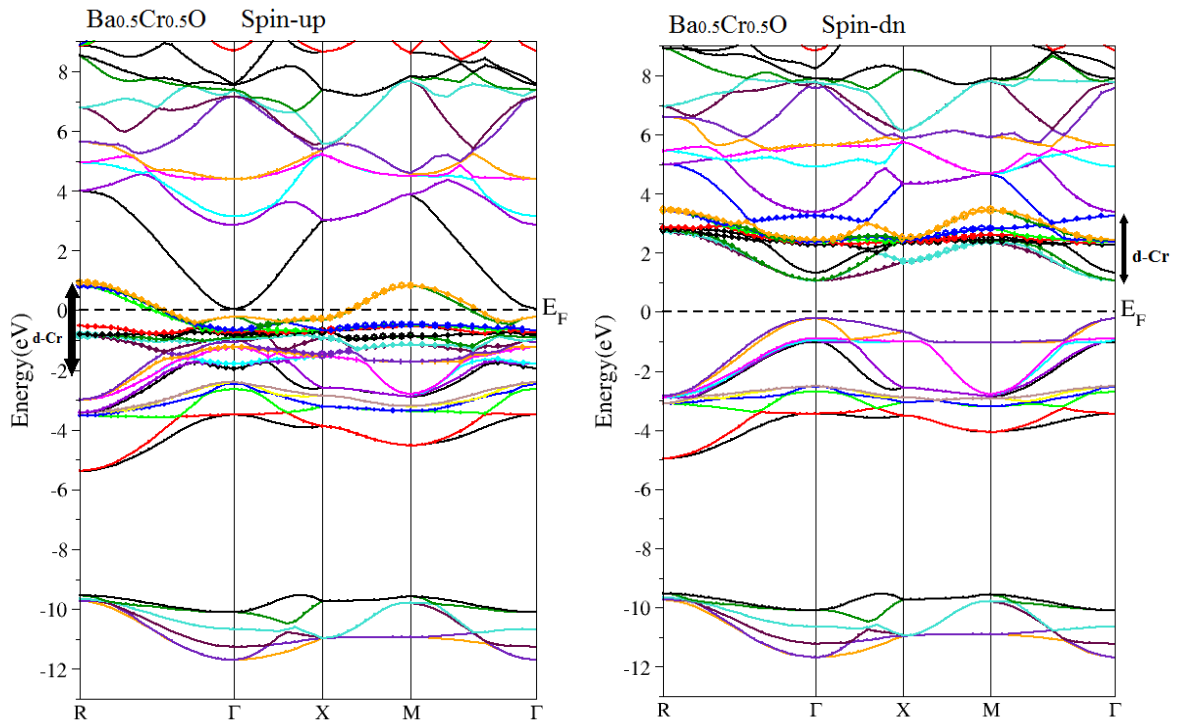


Figure III.8 : Les structures de bandes des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) de $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}$.

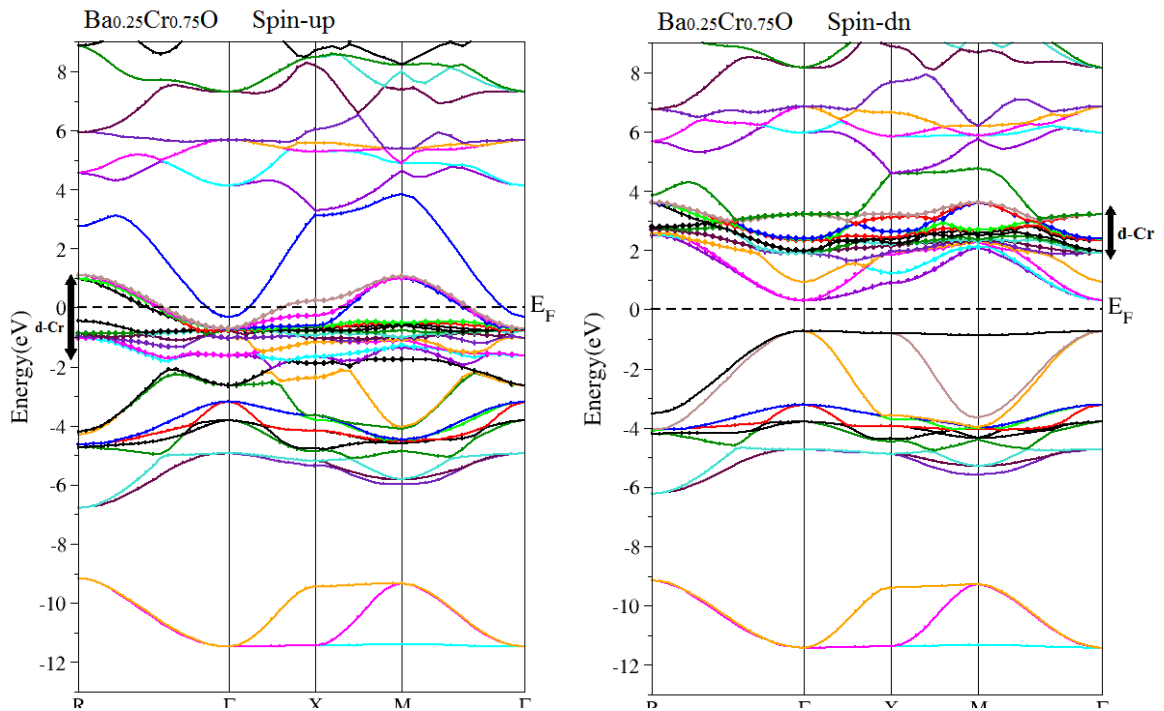


Figure III.9 : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$.

III.4 Propriétés magnétiques des composés $Ba_{1-x}Cr_xO$:

III.4.1 Moments magnétiques :

Le magnétisme dans les systèmes dopés $Ba_{1-x}Cr_xO$ est induit par les états 3d de l'impureté magnétique du chrome (Cr), qui sont partiellement remplis par quatre électrons. D'après la règle de Hund, ces électrons non appariés créent un moment magnétique total de $4 \mu_B$ par atome de Cr dans les matériaux $Ba_{1-x}Cr_xO$ (μ_B est le magnéton de Bohr). Le Tableau III.3 contient les valeurs des moments magnétiques (MM) totaux et partiels des atomes de Cr, Ba et O et interstitiels par atome de Cr des composés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$.

Le moment magnétique partiel de l'atome de Cr pour chaque composé est inférieur à la valeur de $4 \mu_B$ et des petits moments magnétiques sont

induits aux sites de Ba, O et interstitiel, ceci est dû à l'interaction d'échange p-d entre les états 2p de (O) et 3d de (Cr). Pour les trois composés, les moments magnétiques des atomes de Cr et O sont antiparallèles, ce qui signifie que les bandes de valence interagissent de manière antiferromagnétique avec les spins magnétiques de Cr. Les moments magnétiques positifs des atomes de Cr et de Ba pour les composés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ décrivent l'interaction ferromagnétique entre les spins magnétiques de Cr et Ba, tandis que les signes opposés des moments magnétiques des atomes de Cr et Ba pour le matériau $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$ relèvent une interaction antiferromagnétique entre les spins magnétiques de Cr et Ba.

Tableau III.3 :

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

Composé	Total (μ_B)	Cr (μ_B)	Ba (μ_B)	O (μ_B)	interstitiel (μ_B)
$Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$	4	3.841	0.013	-0.243	0.391
$Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$	4	3.707	0.008	-0.167	0.457
$Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$	4	3.489	-0.004	-0.058	0.574

III.4.2 Interactions d'échanges :

Nous avons utilisé les résultats des structures de bandes électroniques pour calculer les couplages d'échanges entre d'impureté magnétique de chrome (Cr) et les bandes de valence et conduction tels que les constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$. Le paramètre $N_0\alpha$ décrit l'interaction d'échange s-d entre les états 3d de d'impureté magnétique de Cr et les états (s) de la bande de conduction, tandis que le paramètre $N_0\beta$ décrit l'interaction d'échange p-d

entre les états 3d de Cr et les états (p) de la bande de valence. Ces deux paramètres d'échanges importants des composés $Ba_{1-x}Cr_xO$, sont déterminés à partir de la théorie du champ moyen par les expressions suivantes [33, 34]:

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x \langle s \rangle} \quad (\text{III.5})$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle s \rangle} \quad (\text{III.6})$$

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 . Le $\langle s \rangle$ est le demi-moment magnétique total par atome de Cr [33], et le x est la concentration de l'atome de Cr. D'autre part, nous avons décrit le caractère d'attraction dans les matériaux $Ba_{1-x}Cr_xO$ en déterminant deux paramètres importants de splittings d'échanges (p-d) tels que $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ et $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$. Les résultats des constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$, et les splittings d'échanges $\Delta_x^v(pd)$ et $\Delta_x^c(pd)$ sont présentés dans le Tableau III.4 suivant :

Tableau III.4 :

Les splittings d'échanges $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ et $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$, et les constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ des composés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$.

Composé	$\Delta_x^c(pd)$ (eV)	$\Delta_x^v(pd)$ (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$	0.906	0.005	1.812	0.010
$Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$	1.016	0.002	1.016	0.002
$Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$	0.633	-0.024	0.422	-0.016

Les paramètres positifs $N_0\alpha$ pour les concentrations ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) et $N_0\beta$ pour ($x = 0.25$ et 0.5), décrivent le couplage ferromagnétique entre les états 3d de (Cr) et les bandes de valence et conduction, respectivement. En revanche, la valeur négative de $N_0\beta$ montre que le couplage est antiferromagnétique entre les états 3d de (Cr) et les bandes de valence pour la concentration $x = 0.75$. D'autre part, la valeur négative de splitting d'échange $\Delta_x^v(pd)$ du composé $Ba_{1-x}Cr_xO$ pour la concentration $x = 0.75$, révèle que le potentiel des spins minoritaires est efficace par rapport aux spins majoritaires [35], qui est une caractéristique importante des composés polarisés en spin [35, 36].

Bibliographie (Chapitre III)

- [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] Yang, X., Wang, Y., Yan, H., Chen, Y.: Comp. Mater. Sci. 121, 61–66 (2016)
- [10] Nejatipour, H., Dadsetani, M.: Phys. Scr. 90, 085802 (2015)
- [11] Cinthia, A.J., Priyanga, G.S., Rajeswarapalanichamy, R., Iyakutti, K.: J. Phys. Chem. Solids 79, 23–42 (2015)
- [12] Santana, J.A., Krogel, J.T., Kent, P.R.C, Reboredo, F.A.: J. Chem. Phys. 144, 174707 (2016)
- [13] Liu, L.G., Bassett, W.A.: J. Geophys. Res. 77, 4934-4937 (1972)
- [14] Kaneko, Y., Morimoto, K., Koda, T.: J. Phys. Soc. Jpn. 51, 2247-2254 (1982)
- [15] PARK, K.O., Sivertsen, J.M.: J. Am. Ceram. Soc. 60, 537 (1977)
- [16] Chang, Z.P., Graham, E.K.: J. Phys. Chem. Solids 38, 1355-1362 (1977)
- [17] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [18] Perdew, J.P., Zunger, A.: Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)
- [19] Sharma, S., Verma, A.S., Bhandari, R., Kumari, S., Jindal, V.K.: Mater. Sci. Semicond. Process 27, 79-96 (2014)
- [20] Sajjad, M., Manzoor, S., Zhang, H.X., Noor, N.A., Alay-e-Abbas, S.M., Shaukat, A., Khenata, R.: J. Magn. Mater. 379, 63–73 (2015)

-
- [21] Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Boutaleb, M., Tadjer, A., Dahmane, F.: *J. Supercond. Novel Magn.* 28, 3163 (2015)
- [22] Doumi, B., Mokaddem, A., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A.: *RSC Adv.* 112, 92328 (2015)
- [23] Addadi, Z., Doumi, B., Mokaddem, A., Elkeurti, M., Sayede, A., Tadjer, A., Dahmane, F.: *J. Supercond. Nov. Magn.* 30, 917–923 (2017)
- [24] Zerouali, A., Mokaddem, A., Doumi, B., Dahmane, F., Elkeurti, M., Sayede, A., Tadjer, A.: *J. Comput. Electron.* 15, 1255–1262 (2016)
- [25] Soulen, R.J. Jr, Byers, J.M., Osofsky, M.S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Cheng, S.F., Broussard, P.R., Tanaka, C.T., Nowak, J., Moodera, J.S., Barry, A., Coey, J.M.D.: *Science* 282, 85-88 (1998)
- [26] 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)
- [27] Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: *Solid State Commun.* 133, 301 (2005)
- [28] Gao, G.Y., Yao, K.L., Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: *Phys. Rev. B* 75, 174442 (2007)
- [29] McLeod, J.A., Wilks, R.G., Skorikov, N.A., Finkelstein, L.D., Abu-Samak, M., Kurmaev, E.Z., Moewes, A.: *Phys. Rev. B* 81, 245123 (2010)
- [30] Zolweg, R.J.: *Phys. Rev.* 111, 113-119 (1958)
- [31] Saum, G.A., Hensley, E.B.: *Rev.* 113, 1019-1022 (1959)
- [32] Kaneko, Y., Koda, T.: *J. Cryst. Growth* 86, 72–78 (1988)
- [33] Sanvito, S., Ordejon, P., Hill, N.A.: *Phys. Rev. B* 63, 165206 (2001)
- [34] Raebiger, H., Ayuela, A., Nieminen, R.M.: *J. Phys. Condens. Matter* 16, L457 (2004)
- [35] Verma, U.P., Sharma, S., Devi, N., Bisht, P.S., Rajaram, P.: *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 394-399 (2011)
- [36] Morozzi, V.L., Janak, J.F., Williams, A.R.: *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon, New York (1978)
-

Conclusion

Conclusion :

Dans notre thèse, nous avons investigué l'effet de substitution des impuretés de chrome (Cr) sur les propriétés structurales, électroniques et ferromagnétiques des composés $Ba_{1-x}Cr_xO$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 à base de l'oxyde de baryum BaO dans la phase rock-salt NaCl (B1) substitué par le chrome. Nous avons utilisé dans nos prédictions les méthodes du premier principe de la DFT et l'approche FP-LAPW, introduites dans le code WIEN2k, où le potentiel d'échange et corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen (GGA-WC).

Les paramètres structuraux calculés de BaO sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Pour les matériaux substitués $Ba_{1-x}Cr_xO$, le paramètre de réseau diminue avec l'augmentation de la concentration de l'impureté de Cr par rapport au composé binaire BaO, qui est dû à la différence entre les rayons ioniques des atomes Cr et Ba.

Les propriétés électroniques telles que les structures de bandes et les densités d'états électroniques montrent que les matériaux $Ba_{1-x}Cr_xO$ révèlent un caractère demi-métallique ferromagnétique. Ce comportement est confirmé par les valeurs entières des moments magnétiques totaux de $4 \mu_B$ et par le couplage ferromagnétique entre les états de valence hôte et les niveaux 3d de chrome.

D'après les résultats trouvés sur les propriétés électroniques et magnétiques, nous avons prédit que les composés $Ba_{1-x}Cr_xO$ sont des demi-métalliques ferromagnétiques avec des gaps demi-métalliques et une polarisation en spin de 100 %. Par conséquent, ces matériaux semblent des candidats prometteurs pour de applications possibles en spintronique.

Publication

Investigation of the Substituting Effect of Chromium on the Electronic Structures and the Half-Metallic Ferromagnetic Properties of BaO

Habiba Lakhdari, Bendouma Doumi, Allel Mokaddem, Adlane Sayede, João Pedro Araújo, Abdelkader Tadjer & Mohammed Elkeurti

Journal of Superconductivity and Novel Magnetism
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

J Supercond Nov Magn
DOI 10.1007/s10948-018-4878-2



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. 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".



Investigation of the Substituting Effect of Chromium on the Electronic Structures and the Half-Metallic Ferromagnetic Properties of BaO

Habiba Lakhdari¹ · Bendouma Doumi² · Allel Mokaddem^{3,4} · Adlane Sayede⁵ · João Pedro Araújo⁶ · Abdelkader Tadjer⁷ · Mohammed Elkeurti¹

Received: 29 August 2018 / Accepted: 11 September 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

The first-principle methods of density functional theory were used to investigate the doping effect of 3d chromium (Cr) impurities on the electronic properties and the ferromagnetic arrangement of (BaO) barium oxide such as $Ba_{1-x}Cr_xO$ compounds at concentrations $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75 . The p–d exchange coupling between 2p states of oxygen (O) and 3d (Cr) partially filled levels induces magnetism in the $Ba_{1-x}Cr_xO$ compounds. The majority- and minority-spin states exhibit respectively metallic and semiconducting features, leading to a half-metallic (HM) character with 100% spin polarization for all concentrations. The $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$, and $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$ compounds have integral total magnetic moments of $4 \mu_B$ per Cr atom with HM gaps of 0.055, 0.218, and 0.308 eV, respectively. These behaviors form accurate half-metallic ferromagnets and make $Ba_{1-x}Cr_xO$ as potential materials for possible spintronics applications.

Keywords DFT · Half-metallic ferromagnets · p–d exchange interaction · Cr-substituted BaO

1 Introduction

In recent years, the diluted magnetic semiconductors (DMS) have attracted significant interest because they are a one class of half-metallic ferromagnets (HMFs) owing to their electronic structures that exhibit semiconducting character in onspin channel and metallic nature in the other direction, which make them promising materials for spin injection in spintronics [1–7]. The HMFs can be extensively used in spintronics devices as spin injection, spin filters, spin valves, tunnel junctions and magneto-resistive random access memory [8]. Spintronics devices have many advantages over conventional semiconductor devices such

as non-volatility, increased transistor density, lower electric power consumption and higher dataprocessing speed [9–11].

The DMS based on transition metal-doped II–VI semiconductors are promising candidates for spintronics applications because of their half-metallic ferromagnetic performance [12–14] and they show the stability of ferromagnetic state at temperatures higher than room temperature [1]. The II–VI alkaline-earth-metal oxides form a significant class of materials because they constitute a link between the highly ionic halides and the widely covalent semiconductors [15–17]. These compounds have attracted much attention due to their potential technological

✉ Habiba Lakhdari
habibalakhddari@gmail.com

✉ Bendouma Doumi
bdoummi@yahoo.fr

✉ Allel Mokaddem
mokaddem.allel@gmail.com

¹ Laboratory of Physico-Chemical Studies, University of Saida, 20000 Saida, Algeria

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

³ Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, 32000 El Bayadh, Algeria

⁴ Theoretical Physics Laboratory, U.S.T.H.B., Algiers, 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 IFIMUP and IN-Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Universidade do Porto, 4169-007 Porto, Portugal

⁷ Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria

applications ranging from catalysis to microelectronics [18–20].

The barium oxide (BaO) belongs to the II–VI alkaline-earth-metal binary oxides, which has a large band gap due to its high ionicity [18]; it is an important component for application of a thermionic electron emitter [21]. Besides, the BaO is considered a potential DMS material in various applications for spintronics and optoelectronics, such as light emitting devices and ultralowpower memory devices [22–25]. Recently, several studies have been carried out on the half-metallic and the magnetic properties in DMS-based II–VI such as the half-metallicity and magnetic properties of Cr-substituted BaTe [5], the half-metallic ferromagnetic behavior in $\text{Sr}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ [14], the half-metallic ferromagnets of Eu-doped alkaline-earth chalcogenides [26], the magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{Te}$ (TM = Mn, Fe, Co, and Ni) [27], the magnetic characterization of nanocrystalline of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ synthesized by combustion reaction [28], the magnetic properties of transition metal-doped II–VI oxide semiconductors [29] and the half-metallic ferromagnetism in vanadium-doped rock-salt SrO [30].

In this study, we have investigated the doping effect of chromium (Cr) impurity on the structural parameters, electronic structures and the half-metallic ferromagnetic properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ at various compositions $x =$

0.25, 0.5 and 0.75. We have used in our calculations the first-principle methods of density functional theory [31, 32] based on full-potential linearized augmented plane-wave approach within generalized gradient approximation functional of Wu and Cohen [33].

2 Methodology and Details of Calculations

The bulk BaO has conventional rock-salt NaCl (B1) structure with space group ($Fm\bar{3}m$) No. 225, which the Ba and O atoms are located respectively at the (0, 0, 0) and (0.5, 0.5, 0.5) sites. We have performed the $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ supercells of eight atoms at concentrations $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75 by the substitution of one, two, and three Ba atoms by Cr impurities. For the concentration $x = 0.5$, we get the $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}$ compound of tetragonal structure with space group of $P4/mmm$ No. 123. We have obtained for $x = 0.25$ and 0.75, respectively, the $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ and $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}$ compounds, which have cubic structures with space group of $Pm\bar{3}m$ No. 221 (see Fig. 1).

We have investigated the structural, electronic, and magnetic properties of $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}$, and $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}$ supercells by using the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method as

Fig. 1 Crystal structures of BaO and $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ compounds at concentrations $x = 0.25, 0.5,$ and 0.75. **a** BaO, **b** $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$, **c** $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}$, and **d** $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}$

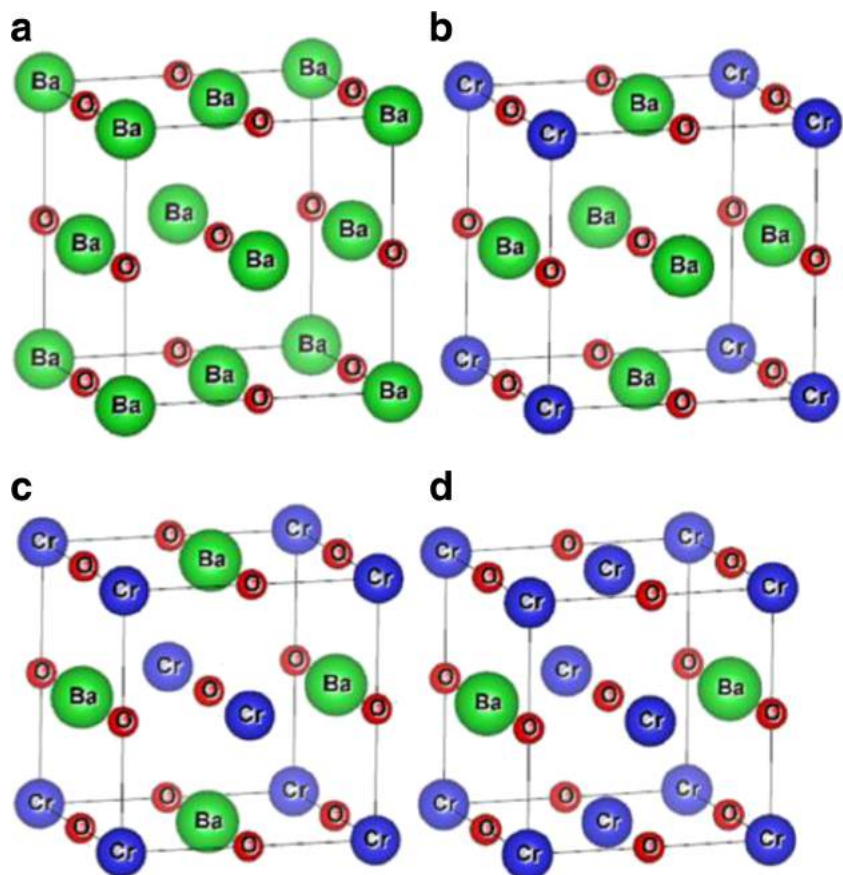


Table 1 Calculated lattice constant (a), bulk modulus (B) and its pressure derivative (B') for BaO and $Ba_{1-x}Cr_xO$ at concentrations $x = 0.25, 0.5$ and 0.75

Compound	Concentration (x)	a (Å)	B (GPa)	B'	Method
This work					
BaO	0	5.507	78.59	4.91	GGA-WC
Ba _{0.75} Cr _{0.25} O	0.25	5.303	84.64	4.68	
Ba _{0.5} Cr _{0.5} O	0.5	5.056	98.64	4.65	
Ba _{0.25} Cr _{0.75} O	0.75	4.759	122.64	4.35	
Other calculations					
BaO	0	5.594 [18]			GGA-PBE
		5.58 [38]			GGA-PBE
		5.604 [39]	75 [39]	4.1 [39]	GGA-PBE
		5.478 [40]	82.36 [40]	4.21 [40]	LDA
		5.539 [41]	75.6 [43]	5.67 [44]	Experimental
		5.525 [42]			

implemented in WIEN2K code [34] based on density functional theory (DFT) [31, 32]. The exchange correlation potential is treated by the use of generalized gradient approximation functional of Wu and Cohen (GGA-WC) [33]. We have selected the average of the muffin-tin spheres radii of Ba, O, and Cr atoms in such a way that the muffin-tin spheres do not overlap. We have expanded the wave functions in the interstitial region to plane waves with a cutoff of $K_{max} = 9.0/R_{MT}$, where the R_{MT} is the average radius of the muffin-tin spheres and the K_{max} is the magnitude of the largest K vector in the plane wave. The charge density was Fourier expanded up to $G_{max} = 14$ (a.u.)⁻¹, where G_{max} is the largest vector in the Fourier expansion, whereas the maximum value for partial waves inside the atomic sphere was $l_{max} = 10$. We have used the cutoff of -6

Ry to determine the separation between the valence and the core states. For the Brillouin-zone integration, we have used the Monkhorst–Pack mesh [35, 36] of $(4 \times 4 \times 3)$ k-points for Ba_{0.5}Cr_{0.5}O and $(4 \times 4 \times 4)$ k-points for BaO, Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, and Ba_{0.25}Cr_{0.75}O. The self-consistent was achieved when the total energy convergence was set at 0.1 mRy.

3 Results and Discussions

3.1 Structural Properties

We have computed the structural parameters by the use of the empirical Murnaghan's equation of state [37] that describes the total energies as a function of equilibrium

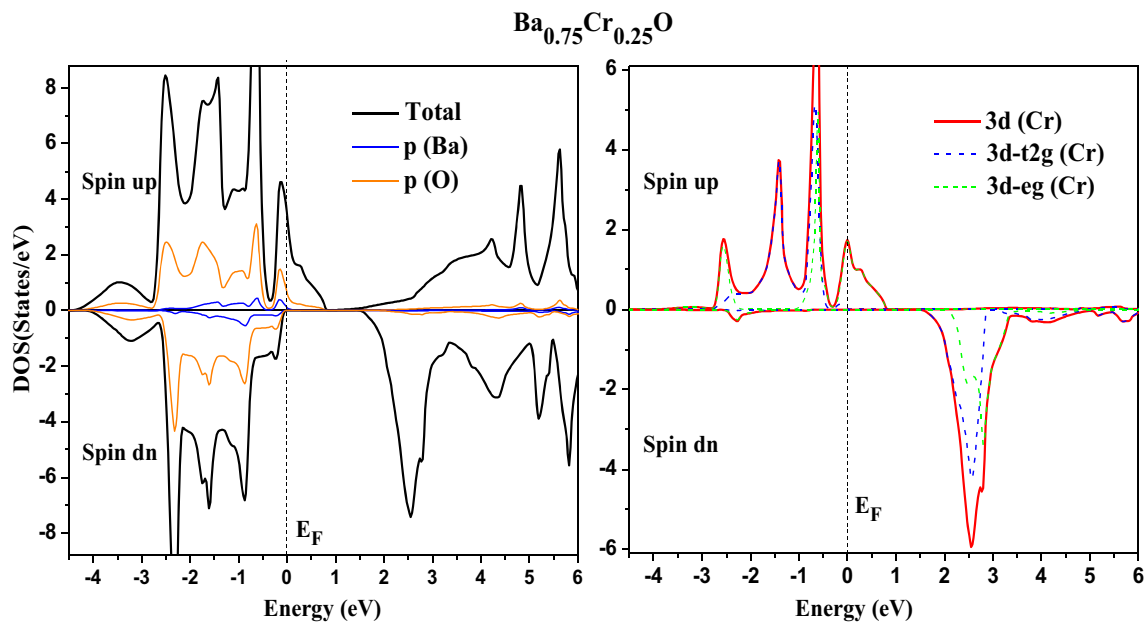


Fig. 2 Spin-polarized total and partial densities of states of Ba_{0.75}Cr_{0.25}O. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

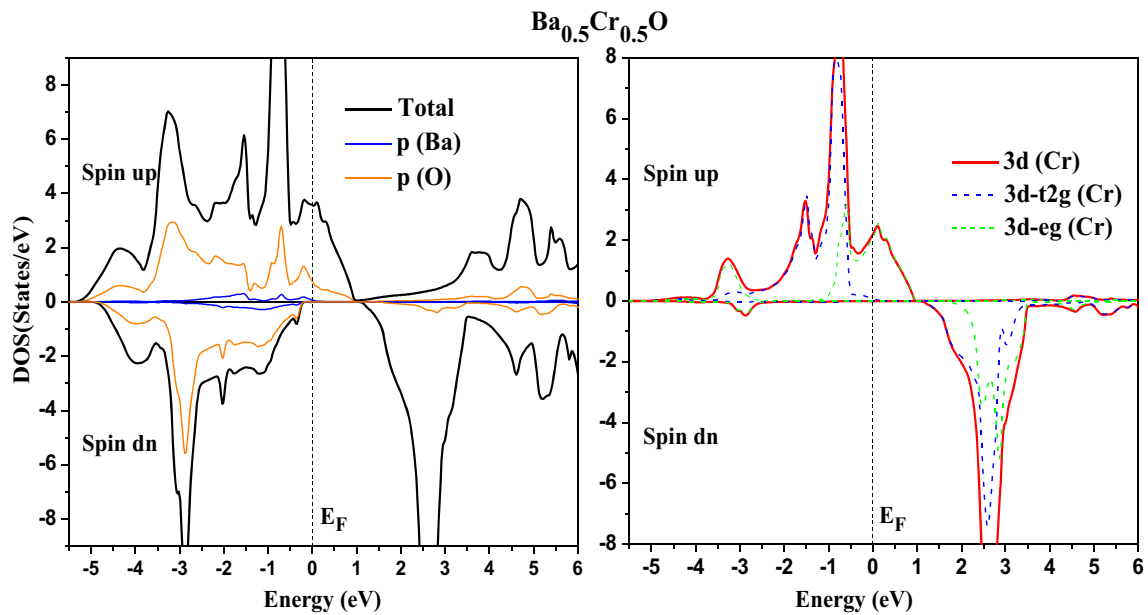


Fig. 3 Spin-polarized total and partial densities of states of $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

volumes. The obtained structural parameters such as the lattice constants (a), bulk modules (B), and its pressure derivatives (B') for the BaO and the $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ at various concentrations, and other theoretical [18, 38–40] and experimental [41–44] results are summarized in Table 1. The lattice constant of BaO calculated with GGA-WC approach stay in good agreement with the experimental data [41–44], and it is better than the theoretical calculations

of refs. [18, 38, 39] and ref. [40] found, respectively, by the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [45] and the local density approximation (LDA) [46]. This is due to the accurate performance of GGA-WC potential for determining the structural properties of solids [33, 47–52]. For $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$, we have found that the lattice parameter decreases with increasing concentration of Cr atom owing to a

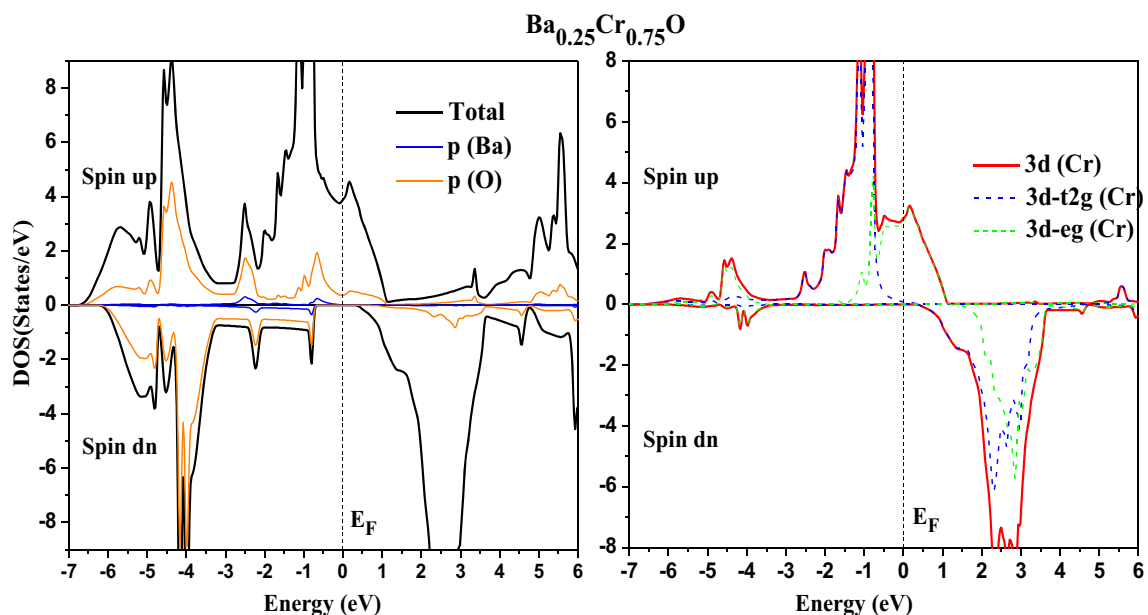
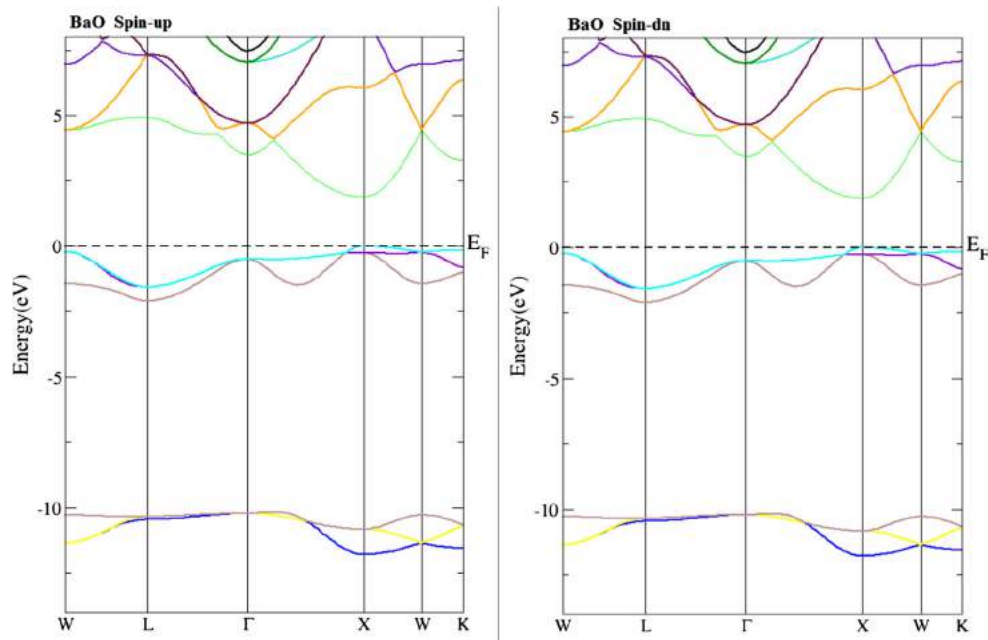


Fig. 4 Spin-polarized total and partial densities of states of $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}$. The Fermi level is set to zero (vertical dotted line)

Fig. 5 Band structures of majority spin (*up*) and minority spin (*down*) for BaO. The Fermi level is set to zero (*horizontal dotted line*)



difference between Cr and Ba atomic radii. Consequently, the $Ba_{1-x}Cr_xO$ becomes harder when the concentration increases of Cr atom.

3.2 Electronic Structures and Half-Metallic Properties

In this section, we have used the calculated lattice parameters to describe the electronic and half-metallic properties of $Ba_{1-x}Cr_xO$ as a function of concentration x of chromium impurity. The projected partial and total densities of states (DOS) of $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$, and

$Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$ are given by Figs. 2, 3 and 4, respectively. To characterize the electronic structures of our compounds, we have investigated the DOS contribution around Fermi level (E_F) Figs. 2, 3 and 4 show that the majority spin states are metallic whereas the gap occurs at E_F for the minority spin. The DOS of majority spin around E_F are mainly dominated by the contribution of hybridization between the 2p states of O atoms and 3d states of Cr impurities, while the DOS of minority spin are empty at E_F . Consequently, the $Ba_{1-x}Cr_xO$ compounds revealed a half-metallic feature at all concentrations Besides, the 3d (Cr) of majority-spin states are divided into levels the t_{2g} and e_g states,

Fig. 6 Band structures of majority spin (*up*) and minority spin (*down*) for $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, showing 3d (Cr) character bands by the filled-circle mode. The Fermi level is set to zero (*horizontal dotted line*)

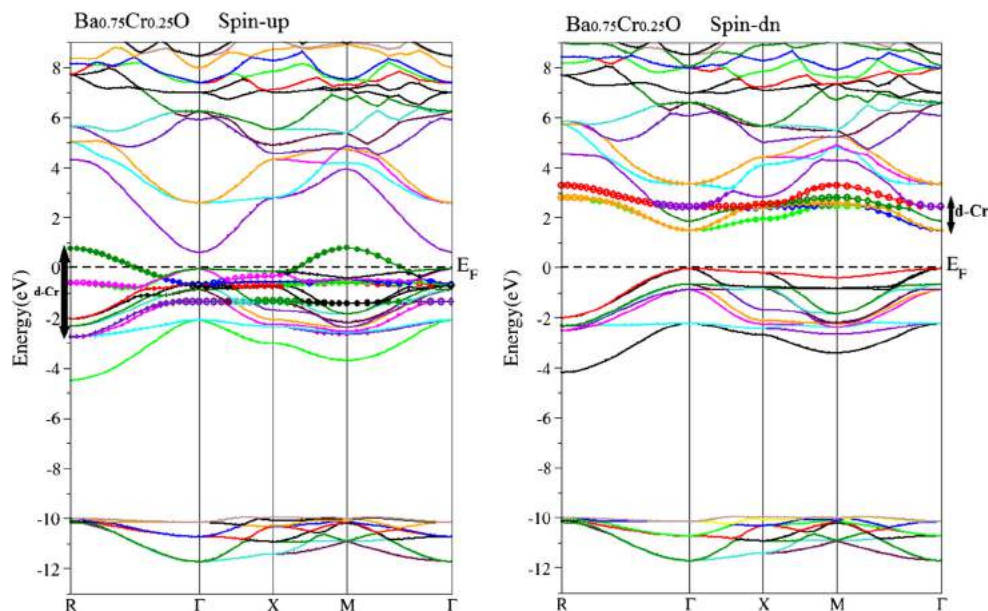
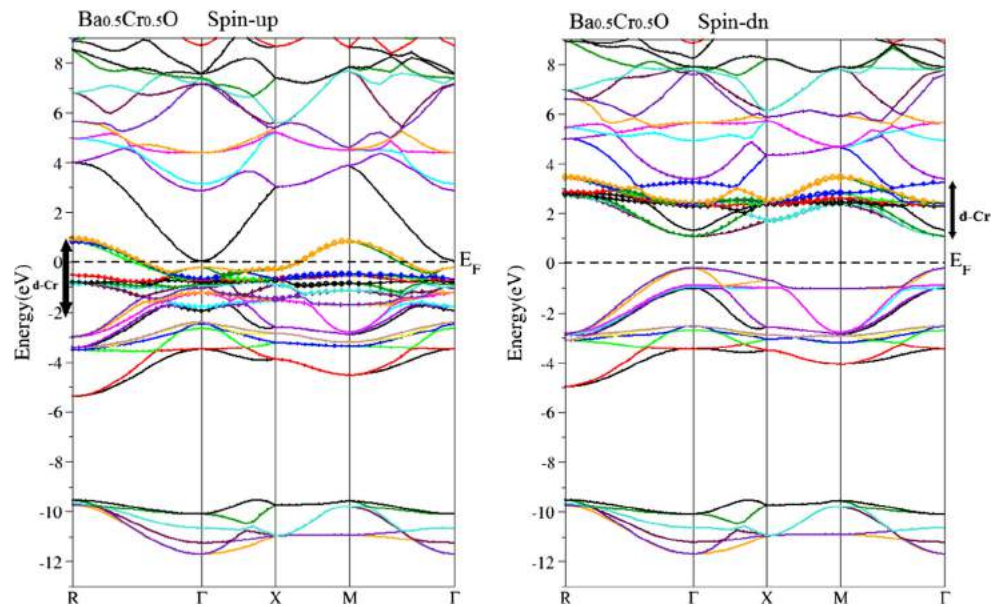


Fig. 7 Band structures of majority spin (*up*) and minority spin (*down*) for $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}$, showing 3d (Cr) character bands by the filled-circle mode. The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)



which the t_{2g} are fully occupied and the e_g are partially occupied. Thus, the e_g states are located above t_{2g} states, indicating that the Cr impurity are located in the tetrahedral surroundings.

Figures 5, 6, 7 and 8 display the spin-polarized band structures of BaO, $\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}$ and $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}$, respectively, where the 3d (Cr) bands are demonstrated by filled circles. The plots of doping systems depict that the majority-spin bands are characterized by the localized 3d (Cr) levels in the gap, while for minority-spin bands the completely empty 3d (Cr) levels are situated in conduction bands far than E_F . Therefore, the majority-spin bands reveal a metallic character because some bands cut

E_F whereas the minority-spin bands show forbidden bands around E_F . Consequently, the spin-polarized band structures of $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ are half-metallic ferromagnets with spin polarization of 100%.

Figure 5 shows clearly that the majority and minority spins of BaO have the same band structures with direct band gap (E^{XX}) located between the maximum valence bands and the minimum conduction bands at X high symmetry point. On the other hand, Figs. 6, 7 and 8 show that majority-spin bands are more in number than minority spin bands owing to the exchange interaction between 2p (O) and 3d (Cr) levels, and hence the half-metallic ferromagnetic (HMF) gaps (G_{HMF}) and half-metallic gaps (G_{HM}) are

Fig. 8 Band structures of majority spin (*up*) and minority spin (*down*) for $\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}$, showing 3d (Cr) character bands by the filled-circle mode. The Fermi level is set to zero (horizontal dotted line)

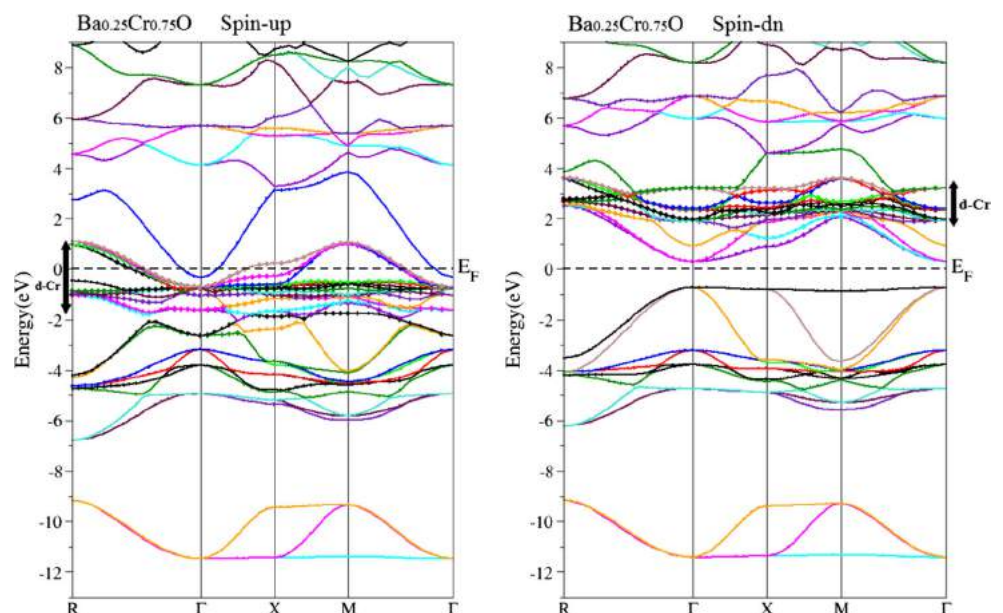


Table 2 Calculated direct band gap E^{XX} for BaO, half-metallic ferromagnetic gap (G_{HMF}) and half-metallic gap (G_{HM}) of minority-spin bands for $Ba_{1-x}Cr_xO$ at concentrations $x = 0.25, 0.5$ and 0.75

Compound	Concentration (x)	G_{HMF} (eV)	G_{HM} (eV)	E^{XX} (eV)	Method	Behavior
This work						
BaO	0			1.884	GGA-WC	
Ba _{0.75} Cr _{0.25} O	0.25	1.549	0.055			HMF
Ba _{0.5} Cr _{0.5} O	0.5	1.277	0.218			HMF
Ba _{0.25} Cr _{0.75} O	0.75	1.032	0.308			HMF
Other calculations						
BaO	0			2.0 [18]	GGA-PBE	
				2.0 [53]	GGA-PBE	
				3.88 [54]	Experimental	
				4.1 [55]		
				3.985 [56]		

formed in the minority-spin bands. Our results of band gaps such as the direct band gap (E^{XX}) of BaO, and the HMF and HM gaps of minority-spin bands of $Ba_{1-x}Cr_xO$ at different concentrations with other theoretical [18, 53] and experimental [54–56] data are given in Table 2. The HM gap of a half-metallic material is defined as the minimum of the lowest energy of the majority (minority)-spin conduction bands with respect to the Fermi level and the absolute value of the highest energy of the majority (minority)-spin valence bands [57, 58]. The calculated direct band gap of 1.884 eV of BaO is in good agreement with the theoretical calculations of refs. [18, 53]. For $Ba_{1-x}Cr_xO$ compounds, we have found that Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, Ba_{0.5}Cr_{0.5}O and Ba_{0.25}Cr_{0.75}O have direct HMF gaps of 1.549, 1.277 and 1.032 eV, respectively. From minority-spin bands, we understand that the 3d (Cr) bands broaden strongly in the gap with increasing concentration of Cr impurity, leading to the decrease of HMF gap. The half-metallic gap is an important factor to determine the use of material in spintronics [50]; it is located between the minimum conduction bands and E_F for Ba_{0.25}Cr_{0.75}O and between the maximum valence bands and E_F for both Ba_{0.75}Cr_{0.25}O and Ba_{0.5}Cr_{0.5}O. The computed HM gap is 0.055 eV for Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, 0.218 eV for Ba_{0.5}Cr_{0.5}O and 0.308 eV for Ba_{0.25}Cr_{0.75}O, which increases with increasing of Cr concentration. The $Ba_{1-x}Cr_xO$ compounds are half-metallic ferromagnetic with HM gaps which make them potential materials for possible spintronics applications.

3.3 Magnetic Properties

The magnetism in the $Ba_{1-x}Cr_xO$ doping systems is induced by the 3d states of magnetic Cr impurity, which is partially filled with four electrons. According to the Hund’s rule, these unpaired electrons create a total magnetic moment of 4 Bohr magneton (μ_B) per Cr atom in $Ba_{1-x}Cr_xO$ materials. Table 3 summarizes the calculated total magnetic moment (MM), local MM for Cr, Ba, and O atoms, and MM in the interstitial site per Cr atom for Ba_{0.75}Cr_{0.25}O, Ba_{0.5}Cr_{0.5}O, and Ba_{0.25}Cr_{0.75}O. The partial MM of the Cr atom for each compound is less than 4 μ_B , and minor magnetic moments are induced in the Ba, O, and interstitial sites; this is due to the p–d exchange interaction between the 2p (O) and 3d (Cr) states. For all compounds, the magnetic moments of Cr and O atoms are antiparallel, implying that the valence bands interact anti-ferromagnetically with Cr magnetic spins. The positive magnetic spins of Cr and Ba atoms for Ba_{0.75}Cr_{0.25}O and Ba_{0.5}Cr_{0.5}O depict the ferromagnetic interaction between Cr and Ba sites, while the opposite sign of magnetic moments of Cr and Ba atoms for Ba_{0.25}Cr_{0.75}O describes the anti-ferromagnetic interaction between Cr and Ba sites.

We have employed the results of the electronic band structures to calculate the exchange coupling between magnetic impurity and valence (conduction) bands such as the s–d exchange constants $N_0\alpha$ (conduction band) and the p–d exchange constants $N_0\beta$ (valence band). These

Table 3 Calculated total and local magnetic moments per Cr atom (in Bohr magneton (μ_B)) within the muffin-tin spheres and in the interstitial sites for $Ba_{1-x}Cr_xO$ at concentrations $x = 0.25, 0.5$ and 0.75

Compound	Concentration (x)	Total (μ_B)	Cr (μ_B)	Ba (μ_B)	O (μ_B)	Interstitial (μ_B)
Ba _{0.75} Cr _{0.25} O	0.25	4	3.841	0.013	– 0.243	0.391
Ba _{0.5} Cr _{0.5} O	0.5	4	3.707	0.008	– 0.167	0.457
Ba _{0.25} Cr _{0.75} O	0.75	4	3.489	– 0.004	– 0.058	0.574

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 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ at concentrations $x = 0.25, 0.5$, and 0.75

Compound	Concentration (x)	$\Delta_x^c(pd)$ (eV)	$\Delta_x^v(pd)$ (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$
$\text{Ba}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$	0.25	0.906	0.005	1.812	0.010
$\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}$	0.5	1.016	0.002	1.016	0.002
$\text{Ba}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}$	0.75	0.633	− 0.024	0.422	− 0.016

two important parameters are determined from mean-field theory by the following expressions [59, 60]:

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

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

where the $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ is the conduction band-edge spin splittings and the $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ is the valence band-edge spin splittings of $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ at Γ high symmetry point. The $\langle s \rangle$ is the half total magnetic moment per Cr atom [59], and the x is the concentration of Cr atom. Moreover we have described the attraction character in the $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ doping materials by determining the two important p–d exchange splitting $\Delta_x^v(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ and $\Delta_x^c(pd) = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$.

Our results of $N_0\alpha$ and $N_0\beta$ exchange constants and $\Delta_x^v(pd)$ and $\Delta_x^c(pd)$ p–d exchange splittings are given in Table 4. The positive sign of $N_0\alpha$ and $N_0\beta$, respectively at the concentrations ($x = 0.25, 0.5$ and 0.75) and ($x = 0.25$ and 0.5), describes the ferromagnetic coupling between 3d (Cr) states and valence (conduction) bands. In contrast, the coupling is anti-ferromagnetic between 3d (Cr) states and valence bands in the case of negative value of $N_0\beta$ for the concentration $x = 0.75$. On the other hand, the results of p–d exchange splitting show the negative value of $\Delta_x^v(pd)$ for $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ at concentration $x = 0.75$, revealing that the potential of minority spin is effective with respect to the majority spin [61], which is an important feature for the spin-polarized compounds [61, 62].

4 Conclusion

We have employed the DFT first-principle methods with FP-LAPW approach and GGA-WC exchange potential to investigate the effect of Cr impurity on the structural, electronic, and ferromagnetic properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ at various concentrations $x = 0.25, 0.5$, and 0.75 . The optimized structural parameters show that the lattice constant of $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ doping compound decreases with increasing concentration of Cr impurity compared with binary BaO; this is due to the difference between Cr and

Ba atomic radii. The total magnetic moments of $4 \mu_B$ and the ferromagnetic coupling between host valence bands and the 3d (Cr) states confirm the magnetic character of $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ materials. From our findings of electronic and magnetic properties, we have predicted that the $\text{Ba}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ compounds are half-metallic ferromagnetic with half-metallic gaps and spin polarization of 100%, which make them promising candidates for possible spintronics applications.

References

1. Akbar, W., Nazir, S.: Origin of p-type half-metallic ferromagnetism in carbon-doped BeS: first-principles characterization. *Alloy. Compd.* **743**, 83–86 (2018)
2. Lone, I.U.N., Sirajuddeen, M.M.S.: Half metallic ferromagnetism in gallium and zinc doped chromium phosphide: first principles calculations. *Mater. Chem. Phys.* **203**, 65–72 (2018)
3. Movlaroo, T.: *J. Magn. Magn. Mater.* **441**, 139–148 (2017)
4. Espitia-Rico, M.J., Parra, O.S., López, C.O.: Electronic and magnetic behavior of transition metal-doped cubic gallium nitride: first-principles calculations. *J. Magn. Magn. Mater.* **451**, 295–299 (2018)
5. Berriah, K., Doumi, B., Mokaddem, A., Elkeurti, M., Sayede, A., Tadjer, A., Araújo, J.P.: Theoretical investigation of electronic performance, half-metallicity, and magnetic properties of Cr-substituted BaTe. *J. Comput. Electron.* **17**, 909–919 (2018)
6. Doumi, B., Mokaddem, A., Ishak-Boushaki, M., Bensaid, D.: First-principle investigation of magnetic and electronic properties of vanadium- and chromium-doped cubic aluminum phosphide. *Sci. Semicond. Process.* **32**, 166–171 (2015)
7. Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Dahmane, F., Mogulkoc, Y., Tadjer, A.: First-principles investigations on ferromagnetic behaviour of $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Z}$ ($Z = \text{S, Se and Te}$) ($x = 0.25$). *Superlattice. Microstruct.* **88**, 139–149 (2015)
8. Zhang, L., Wang, X., Cheng, Z.: Electronic, magnetic, mechanical, half-metallic and highly dispersive zero-gap half-metallic properties of rare-earth-element-based quaternary Heusler compounds. *Alloy. Compd.* **718**, 63–74 (2017)
9. Yu, Y.B., Thompson, S.M.: *Spintronic materials and technology*. Taylor & Francis Group, New York (2006)
10. Kaminska, M., Twardowski, A., Wasik, D.: Mn and other magnetic impurities in GaN and other III–v semiconductors-perspective for spintronic applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **19**, 828–834 (2008)
11. Liu, J., Kang, W., Yang, X.L., Ma, C.G., Zheng, R.L.: Electronic structures of several new rare-earth half-metallic ferromagnets SmX ($X = \text{O, S, Se, and Te}$). *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 1227–1233 (2018)

12. Doumi, B., Tadjer, A., Dahmane, F., Djedid, A., Yakoubi, A., Barkat, Y., Ould Kada, M., Sayede, A., Hamada, L.: First-principles investigation of half-metallic ferromagnetism in V-doped BeS, BeSe, and BeTe. *J. Supercond. Nov. Magn.* **27**, 293–300 (2014)
13. Doumi, B., Mokaddem, A., Temimi, L., Beldjoudi, N., Elkeurti, M., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A., Ishak-Boushaki, M.: First-principle investigation of half-metallic ferromagnetism in octahedrally bonded Cr-doped rock-salt SrS, SrSe, and SrTe. *Eur. Phys. J. B* **88**, 93 (2015)
14. Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: Investigation of electronic structure and half-metallic ferromagnetic behavior with large half-metallic gap in $\text{Sr}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$. *J. Comput. Electron.* **16**, 542–547 (2017)
15. Alfredsson, M., Brodholt, J.P., Wilson, P.B., Price, G.D., Cora, F., Calleja, M., Bruin, R., Blanshard, L.J., Tyers, R.P.: Structural and magnetic phase transitions in simple oxides using hybrid functional. *Mol. Simulat.* **31**, 367 (2005)
16. Bhardwaj, P., Singh, S., Gaur, N.K.: Structural, elastic and thermophysical properties of divalent metal oxides with NaCl structure. *Mater. Res. Bull.* **44**, 1366–1374 (2009)
17. Bhardwaj, P., Singh, S.: Pressure induced structural phase transitions—A review. *Cent. Eur. J. Chem.* **10**, 1391–1422 (2012)
18. Yang, X., Wang, Y., Yan, H., Chen, Y.: Effects of epitaxial strains on spontaneous polarizations and band gaps of alkaline-earth-metal oxides MO ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$). *Comp. Mater. Sci.* **121**, 61–66 (2016)
19. Schütt, O., Pavone, P., Windl, W., Karch, K., Strauch, D.: Ab initio lattice dynamics and charge fluctuations in alkaline-earth oxides. *Phys. Rev. B* **50**, 3746 (1994)
20. Oganov, A.R., Dorogokupets, P.I.: All-electron and pseudopotential study of MgO: equation of state, anharmonicity, and stability. *Phys. Rev. B* **67**, 224110 (2003)
21. Khatib, M., Korek, M.: Electronic structure of the BaO molecule with dipole moments and ro-vibrational calculations. *Spectrochim. Acta A* **192**, 401–410 (2018)
22. Kenmochi, K., Ann Dinh, V., Sato, K., Yanase, A., Katayama-Yoshida, H.: Materials design of transparent and half-metallic ferromagnets of MgO, SrO and BaO without magnetic elements. *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2952 (2004)
23. Kenmochi, K., Seike, M., Sato, K., Yanase, A., Katayama-Yoshida, H.: New class of high-T C diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements. *J. Supercond.* **18**, 37–40 (2005)
24. Katayama-Yoshida, H., Sato, K., Fukushima, T., Toyoda, M., Kizaki, H., Dinh, V.A., Dederichs, P.H.: Theory of ferromagnetic semiconductors. *Phys. Stat. Sol.* **204**, 15–32 (2007)
25. Albanese, E., Pacchioni, G.: Ferromagnetism in nitrogen doped BaO: a self interaction corrected DFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 3279–3286 (2017)
26. Jun, L., Xiao-Lan, Y., Wei, K.: Research on new rare-earth half-metallic ferromagnets $\text{X}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}$ ($X = \text{Ca, Sr and Ba}$) based on the first-principles calculations. *Solid State Commun.* **242**, 11–15 (2016)
27. Mahmood, Q., Hassan, M., Faridi, M.A.: Study of magnetic and optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{TM}_x\text{Te}$ ($\text{TM} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) diluted magnetic semiconductors: first principle approach. *Chin. Phys. B* **26**, 027503 (2017)
28. Torquato, R.A., Shirsath, S.E., Kiminami, R.H.G.A., Costa, A.C.F.M.: Synthesis and structural, magnetic characterization of nanocrystalline $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ diluted magnetic semiconductors (DMS) synthesized by combustion reaction. *Ceram. Int.* **44**, 4126–4131 (2018)
29. Shahjahan, M., Nizu, S.Y.: Numerical study of magnetic states and magnetic properties of transition metal doped II-VI oxide semiconductors. *Comput. Condens. Matter* **16**, e00305 (2018)
30. Berber, M., Doumi, B., Mokaddem, A., Mogulkoc, Y., Sayede, A., Tadjer, A.: First-principle predictions of electronic properties and half-metallic ferromagnetism in vanadium-doped rock-salt SrO. *J. Electron. Mater.* **47**, 449–456 (2018)
31. Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–871 (1964)
32. Kohn, W., Sham, L.J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–1138 (1965)
33. Wu, Z., Cohen, R.E.: More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006)
34. 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)
35. Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976)
36. Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Special points for Brillouin-zone integrations—a reply. *Phys. Rev. B* **16**, 1748–1749 (1977)
37. Muranghan, F.D.: The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244–247 (1944)
38. Nejatipour, H., Dadsetani, M.: Excitonic effects in the optical properties of alkaline earth chalcogenides from first-principles calculations. *Phys. Scr.* **90**, 085802 (2015)
39. Cinthia, A.J., Priyanga, G.S., Rajeswarapalanichamy, R., Iyakutti, K.: Structural, electronic and mechanical properties of alkaline earth metal oxides MO ($M = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba}$). *J. Phys. Chem. Solids* **79**, 23–42 (2015)
40. Santana, J.A., Krogel, J.T., Kent, P.R., Reboredo, F.A.: Cohesive energy and structural parameters of binary oxides of groups IIA and IIIB from diffusion quantum Monte Carlo. *J. Chem. Phys.* **144**, 174707 (2016)
41. Liu, L.G., Bassett, W.A.: Effect of pressure on the crystal structure and the lattice parameters of BaO. *J. Geophys. Res.* **77**, 4934–4937 (1972)
42. Kaneko, Y., Morimoto, K., Koda, T.: Optical properties of alkaline-earth chalcogenides. I. Single crystal growth and infrared reflection spectra due to optical phonons. *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 2247–2254 (1982)
43. PARK, K.O., Sivertsen, J.M.: Temperature dependence of the bulk modulus of BaO single crystals. *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 537 (1977)
44. Chang, Z.P., Graham, E.K.: Elastic properties of oxides in the NaCl-structure. *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 1355–1362 (1977)
45. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
46. Perdew, J.P., Zunger, A.: Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981)
47. Sharma, S., Verma, A.S., Bhandari, R., Kumari, S., Jindal, V.K.: First principles study of the structural, electronic, optical, elastic and thermodynamic properties of CdXAs_2 ($X = \text{Si, Ge and Sn}$). *Mater. Sci. Semicond. Process* **27**, 79–96 (2014)
48. Sajjad, M., Manzoor, S., Zhang, H.X., Noor, N.A., Alay-e-Abbas, S.M., Shaikat, A., Khenata, R.: The half-metallic ferromagnetism character in $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Y}$ ($Y = \text{Se and Te}$) alloys: an ab-initio study. *J. Magn. Magn. Mater.* **379**, 63–73 (2015)
49. Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Boutaleb, M., Tadjer, A., Dahmane, F.: Half-metallic ferromagnetic property related to spintronic applications in 3d (V, Cr, and Mn)-doped GaP DMSs. *J. Supercond. Novel Magn.* **28**, 3163 (2015)

50. Doumi, B., Mokaddem, A., Dahmane, F., Sayede, A., Tadjer, A.: A novel theoretical design of electronic structure and half-metallic ferromagnetism in the 3d (V)-doped rock-salts SrS, SrSe, and SrTe for spintronics. *RSC Adv.* **112**, 92328 (2015)
51. Addadi, Z., Doumi, B., Mokaddem, A., Elkeurti, M., Sayede, A., Tadjer, A., Dahmane, F.: Electronic and ferromagnetic properties of 3d(V)-doped (BaS) barium sulfide. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 917–923 (2017)
52. Zerouali, A., Mokaddem, A., Doumi, B., Dahmane, F., Elkeurti, M., Sayede, A., Tadjer, A.: First-principle calculations of electronic and ferromagnetic properties of $\text{Al}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$. *J. Comput. Electron.* **15**, 1255–1262 (2016)
53. McLeod, J.A., Wilks, R.G., Skorikov, N.A., Finkelstein, L.D., Abu-Samak, M., Kurmaev, E.Z., Moewes, A.: Band gaps and electronic structure of alkaline-earth and post-transition-metal oxides. *Phys. Rev. B* **81**, 245123 (2010)
54. Zolweg, R.J.: Optical absorption and photoemission of barium and strontium oxides, sulfides, selenides, and tellurides. *Phys. Rev.* **111**, 113–119 (1958)
55. Saum, G.A., Hensley, E.B.: Fundamental optical absorption in the IIA-VIB compounds. *Phys. Rev.* **113**, 1019–1022 (1959)
56. Kaneko, Y., Koda, T.: New developments in IIa–VIB (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors. *J. Cryst. Growth* **86**, 72–78 (1988)
57. Yao, K.L., Gao, G.Y., Liu, Z.L., Zhu, L.: Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudopotential study. *Solid State Commun.* **133**, 301 (2005)
58. Gao, G.Y., Yao, K.L., Şaçoğlu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles. *Phys. Rev. B* **75**, 174442 (2007)
59. Sanvito, S., Ordejon, P., Hill, N.A.: First-principles study of the origin and nature of ferromagnetism in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. *Phys. Rev. B* **63**, 165206 (2001)
60. Raebiger, H., Ayuela, A., Nieminen, R.M.: Intrinsic hole localization mechanism in magnetic semiconductors. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, L457 (2004)
61. Verma, U.P., Sharma, S., Devi, N., Bisht, P.S., Rajaram, P.: Spin-polarized structural, electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ in zinc blende phase. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 394–399 (2011)
62. Morozzi, V.L., Janak, J.F., Williams, A.R.: *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon, New York (1978)

"دراسة أداء الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية لأشباه الموصلات المغناطيسية المخففة للمواد على أساس BaO"

الملخص:

تم استخدام أساليب المبدأ الأول لكثافة النظرية الوظيفية للتحقيق في تأثير مطعومات شوائب 3d للكروم (Cr) على الخواص الإلكترونية و الترتيب الفيرومغناطيسي لأكسيد الباريوم (BaO) و المتمثل في المركبات $Ba_{1-x}Cr_xO$ بتركيزات $x = 0.25, 0.5$ و 0.75 . اقتران التبادل p-d بين الحالات p2 للأكسجين (O) و 3d للكروم (Cr) الممتلئة جزئياً تحت المغناطيسية في المركبات $Ba_{1-x}Cr_xO$. الحالات السبينية ذات الغالبية و الأقلية تبدي على التوالي الخاصية المعدنية و الشبه الموصلية ، مما يؤدي إلى خاصية نصف-معدنية مع استقطاب سبيني قدره 100 ٪ لجميع التركيزات. المركبات $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$ و $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ و $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$ لها عزوم مغناطيسية إجمالية متكاملة قدرها $4 \mu_B$ بالنسبة لكل ذرة Cr و لها فجوات نصف-معدنية فيرومغناطيسية تبلغ على التوالي 0.055 و 0.218 و 0.308 eV. هذه السلوكيات تشير إلى أن المواد النصف-المعدنية الفيرومغناطيسية $Ba_{1-x}Cr_xO$ هي مرشحة محتملة لتطبيقات السبين الإلكترونيك.

كلمات مفتاحية: DFT، النصف-المعدنية الفيرومغناطيسية، تفاعل التبادل p-d، BaO المطعم بـ Cr

« Etude de la performance des propriétés électroniques et magnétiques des semiconducteurs magnétiques dilués des matériaux basés sur le BaO »

Résumé :

Les méthodes de premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été utilisées pour étudier l'effet de dopage des impuretés 3d (Cr) du chrome sur les propriétés électroniques et l'arrangement ferromagnétique de l'oxyde de baryum (BaO), tels que les composés $Ba_{1-x}Cr_xO$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Le couplage d'échange p-d entre les états 2p de l'oxygène (O) et les états 3d de Cr partiellement remplis induit le magnétisme dans les composés $Ba_{1-x}Cr_xO$. Les états des spins majoritaires et minoritaires présentent respectivement des caractéristiques métalliques et semiconductrices, conduisant à un caractère demi-métallique (DM) avec une polarisation en spin de 100 % pour toutes les concentrations. Les composés $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ et $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$ possèdent des moments magnétiques totaux entiers de $4 \mu_B$ par atome de Cr avec des gaps DM de 0.055, 0.218 et 0.308 eV, respectivement. Ces comportements suggèrent que les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques $Ba_{1-x}Cr_xO$ sont des candidats potentiels pour de applications possibles en spintronique.

Mots clés : DFT, Half-metallic ferromagnetic, Interaction d'échange p-d, BaO substitué par Cr

« Study of the performance of electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors materials based on BaO »

Abstract:

The first-principle methods of density functional theory were used to investigate the doping effect of 3d (Cr) chromium impurities on the electronic properties and the ferromagnetic arrangement of (BaO) barium oxide such as $Ba_{1-x}Cr_xO$ compounds at concentrations $x = 0.25, 0.5$ and 0.75 .

The p-d exchange coupling between 2p states of oxygen (O) and 3d (Cr) partially filled states induces magnetism in the $Ba_{1-x}Cr_xO$ compounds. The majority-spin and minority-spin states exhibit respectively metallic and semiconducting features, leading to a half-metallic (HM) character with spin polarization of 100 % for all concentrations. The $Ba_{0.75}Cr_{0.25}O$, $Ba_{0.5}Cr_{0.5}O$ and $Ba_{0.25}Cr_{0.75}O$ compounds have integral total magnetic moments of $4 \mu_B$ per Cr atom with HM gaps of 0.055, 0.218 and 0.308 eV, respectively. These behaviors suggest that the half-metallic ferromagnets $Ba_{1-x}Cr_xO$ materials are potential candidates for possible applications in spintronics.

Key words: DFT, Half-metallic ferromagnets, p-d exchange interaction, Cr-substituted BaO