

N° d'ordre :

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

Université de Saida- Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité : Physique

Par :

KORICHI Khedidja

Thème :

**Investigation de la performance des propriétés électroniques
et magnétiques de CaO dopé par les impuretés magnétiques
pour les applications de spintronique**



Thèse soutenue le .../.../ 2021 devant le jury composé de :

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

Année Universitaire 2020-2021

Dédicaces

*A la mémoire de mon père
A ma mère, mes Frères,
ma Sœur et son petit ADAM
A toute Ma Famille
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 Monsieur Mokaddem Allel co-directeur de ma thèse, professeur à centre université Nour Bachir d'El Bayadh, 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 Elkeurti Mohammed professeur à l'université de Saïda pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je tiens à remercier monsieur Meskine Mohamed maître de conférences à l'université de Saïda, monsieur Bensaid Djillali maître de conférences au centre université d'Aïn Témouchent et Mme. Boudia Keltouma, professeur au centre université de Tissemsilt, 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 Semi-conducteur et Spintronique.....	07
I-1 Introduction	08
I-2 GMR et la spintronique.....	09
I-2-2 Magnétorésistance Géante	11
I-3 Jonctions tunnel magnétiques(MTJ).....	13
I-4 Polarisation de spin	14
I-5 Semiconducteurs Magnétiques Dilués DMS.....	15
I-5-1 Dopage des semiconducteurs	16
I-5-2 Différentes familles de semi-conducteurs magnétiques dilués	16
I-5-2-1 DMS à base des semiconducteurs II-VI.....	16
I-5-2-2 DMS à base des semiconducteurs III-V	16
I-5-2-3 DMS à base des semiconducteurs IV	17
I-5-2-4 DMS à base des semiconducteurs IV-VI	17
I-5-3 Avantages des DMS à base des semiconducteurs III-V et II-V	17
I-5-4 Semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI	18
I-5-4-1 Structure cristalline	18
I-6-1 Interactions d'échange entre impuretés magnétiques et porteurs de charge	20
I-6-1-1 couplages d'échange sp-d.....	20

I-6-2 Interactions d'échange entre impuretés magnétiques	22
I-7-2-1 couplages d'échange d-d.....	22
I-6-2-2 super-échange	23
I-6-2-3 Double échange	23
I-6-2-4 Couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY)	24
Bibliographie	26

CHAPITRE II

La théorie de la fonctionnelle de la densité -Density Functional Theory- (DFT)	27
II-1 Introduction.....	28
II-2 Equation de shrodinger.....	28
II-3 Equation d'un système multiélectronique.....	29
II-4 Méthodes ab initio	31
II-4-1 Approximation de Born- Oppenheimer	33
II-4-2 Approximation de Hartree, Hartree-Fock	36
II-5 Principe variationnel	38
II-6 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	38
II-6-1 Densité électronique	38
II-6-2 Fondement de la théorie	40
II-7 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	41
II-7-1 Première théorème	41
II-7-2 Deuxième théorème	42
II-7-3 Méthodologie de Kohn -Sham	45
II-7-4 Cycle auto cohérent	45
II-8 Approximation de la densité locale	48
II-8-1 Introduction des spins	50
II-8-1 Implications de la LSDA	51
II-8-2 Approximation LSDA+U	51
II-9 Approximation des gradients généralisés (GGA).....	52

II-10 Ondes Planes Augmentées (FP-LAPW)	53
II-10-1 Méthode APW	54
II-10-2 Méthode FP- LAPW	57
II-11 Code Wien-2k	59
Bibliographie	59

CHAPITRE III

(Résultats et interprétations)	60
III-1 Détails des calculs	61
III-2 Propriétés structurales des composés CaO et $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75	62
III-2.1 Présentation des structures	65
III-2.2 Paramètres structuraux	
III-3 Propriétés électroniques et demi-métalliques des matériaux CaO et $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75	66
III-3.1 Structures de bandes	70
III.3.2 Densités d'états électroniques	71
III.4 Propriétés magnétiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$	72
III-4.1 Moments magnétiques	73
III.4.2 Constantes d'échanges et splittings d'échanges	74
Bibliographie	74
Conclusion	75
Publication	

Liste des Abréviations

DMS	Semiconducteurs magnétiques dilués
RKKY	Couplage de Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida
DFT	Théorie fonctionnelle de la densité
LDA	Approximation de densité locale
GGA	Approximation de gradient généralisée
APW	Méthode des ondes planes augmentées
LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées
FP-LAPW	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet
WIEN2k	Programme de calcul des propriétés du cristal des ondes planes augmentées + orbitales locales
GGA-WC	Approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen
GGA-PBE	l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof
GMR	La magnéto-résistance géante
MRAM	La mémoire vive magnétique
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	Représentation schématique du modèle de Sir Nevill Mott pour expliquer le mécanisme de GMR	10
Figure I.2	Illustration schématique du modèle de Julliere de TMR. Illustration du tunnel d'électrons dans une jonction tunnel composée de deux électrodes ferromagnétiques prenant en sandwich une couche isolante. a, parallèle et b, configurations magnétiques antiparallèles des électrodes avec le DOS polarisé en spin correspondant des électrodes.	12
Figure I.3	Bande interdite de divers composés semiconducteurs en fonction de leur paramètre de maille. Les nitrures d'éléments III couvrent un large domaine spectral qui s'étend du rouge (650 nm) à l'ultra-violet (200 nm). Les substrats les plus couramment utilisés pour la croissance de ces matériaux sont le saphir (Al_2O_3) et le carbure de silicium (SiC).	15
Figure I.4	Mailles élémentaires des structures zinc blende et wurtzite définie par les 3 vecteurs primitifs a,b,c. A gauche : empilement des couches ABCA dans la direction $[1\ 1\ 1]$ correspondant à une structure zinc blende. A droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C_{3v} (axe c) correspondant à une structure wurtzite.	18
Figure I.5	Représentation schématique de la densité d'états des DMS II-VI à base de Mn pour lesquels l'hybridation entre les niveaux 3d du Mn et les niveaux p de la bande de valence (BV) est faible (V_{pd} peut être traité comme une perturbation). ϵ_p et ϵ_d sont les énergies des niveaux p de l'anion et d de l'ion métal de transition, U_{eff} et Δ_{eff} sont définis dans le texte	22
Figure II.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	40
Figure II.2	Organisation de la cellule primitive APW. Les sphères muffin-tin autour des centres atomiques ainsi que la région interstitielle apparaissent.	46
Figure II.3	Organigramme du code Wien-2k	51

Figure III.1	Structures cristallines des super-cellules des composés CaO et $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$. (a) $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, (b) $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, (c) $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ et (d) $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$.	56
Figure III.2	Les variations des énergies totales en fonction des volumes des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$. (a) CaO, (b) $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, (c) $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, (d) $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ et (e) $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$.	57
Figure III.3	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) du composé CaO.	63
Figure III.4	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) du composé $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$.	63
Figure III.5	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$.	64
Figure III.6	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$.	64
Figure III.7	Les structures de bandes des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) du composé $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$.	65
Figure III.8	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) du composé $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$.	67
Figure III.9	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$.	68
Figure III.10	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$.	69
Figure III.11	Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (<i>up</i>) et spins minoritaires (<i>dn</i>) du composé $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$.	70

Liste des Tableaux

Tableau I-1	Excès de charge pour les composés ZnBVI (BVI =O, S, Se, Te) obtenu par la LDA.	17
Tableau III-1	Résultats des paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et ses premières dérivées (B') de CaO et $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .	58
Tableau III-2	Les calculs du gap indirect (E^{IX}) de CaO et les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) et demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .	62
Tableau III-3	Moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton de Bohr μ_B), à l'intérieur des sphères de Muffin-tin des atomes Ca, Ti et O, et aux sites interstitiels des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .	72
Tableau III-3	Les constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ et les splittings d'échanges direct ($\Delta_x(d)$) et du champ cristallin (ΔE_{CF}) des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 .	73

Introduction générale

Introduction générale :

Une technologie d'électronique moderne appelée spintronique a donné un intérêt considérable au traitement des données pour les applications de dispositifs de mémoire magnétique, le stockage d'informations à ultra haute densité et la conception à plus long terme de nouveaux composants électroniques [1]. L'électronique de spin (ou spintronique) [2] exploite le spin magnétique de l'électron pour la technologie des appareils électroniques; il est issu de la découverte de la magnéto-résistance géante [3,4]. La technologie de spintronique est consacrée au contrôle et la manipulation simultanée de la charge de l'électron ainsi que de son moment magnétique (spin) afin de réaliser des applications importantes dans les dispositifs de mémoire et les capteurs afin d'améliorer leurs performances et élaborer de nouveaux dispositifs de stockage logique et d'information [2, 5]. L'avantage attendu de la spintronique par rapport à l'électronique conventionnelle serait la non-volatilité, une grande vitesse de traitement des données, une densité de transistor plus élevée et une consommation d'énergie réduite [6].

Une révolution a été marquée par l'intégration de la spintronique dans des dispositifs de spintronique basés sur des semiconducteurs magnétiques par la possibilité de combiner les fonctions de stockage et de manipulation à travers les éléments magnétiques et semiconducteurs [2, 5, 7]. Les semiconducteurs magnétiques dopés appelés semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) basés sur les semiconducteurs de type II-VI sont considérés comme des candidats innovants pour le développement de nouveaux dispositifs de spintronique. De nombreux chercheurs ont étudié largement ces composés car ils présentent une caractéristique demi-métallique [8, 9] et à cause de leur stabilité ferromagnétique à des températures supérieures à la température ambiante [10, 11]. Les chalcogénures de calcium CaX (X = S, Se, Te) appartiennent aux chalcogénures alcalino-terreux de type II-VI, qui

sont des composés importants en raison de leurs applications vastes allant de la catalyse à la microélectronique ainsi que dans le domaine de l'électro- et de la photo- dispositifs luminescents [12-22]. L'oxyde de calcium (CaO) est un semiconducteur à large bande interdite qui appartient à la famille des chalcogénures de calcium, cristallisant dans la structure de type NaCl (B1) et subissent une transition de phase de premier ordre de la phase NaCl (B1) à la structure CsCl (B2) sous haute pression [16-21]. Le CaO est considéré comme un matériau DMS potentiel pour les applications spintroniques selon les études théoriques de premier principe de K. Kenmochi et al., [23, 24] et de V. An Dinh et al., [25], qui ont étudié l'origine du magnétisme et le ferromagnétisme à température ambiante dans le CaO induit par l'effet de substitution des impuretés non magnétiques de carbone (C) et d'azote (N). Récemment, L. Jun et al., [26] ont prédit de nouveaux demi-métalliques ferromagnétiques de terres rares à base de CaO dopé par l'euporium (Eu).

L'objectif de cette thèse est d'élucider les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du CaO sous l'effet de substitution des impuretés magnétiques de titane (Ti) tels que les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 . Les calculs de ces propriétés ont été effectués par les concepts du premier principe de la théorie fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) (DFT) [27, 28] et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (Full-Potential Linearized Augmented-Plane Waves method) (FP-LAPW) [29], où le potentiel d'échange et corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen (GGA-WC) [30] et le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) [31, 32] implémentés dans le code WIEN2k [33].

Nous avons présenté notre thèse de doctorat en trois chapitres. Le premier chapitre est une discussion sur l'état de l'art des semiconducteurs

magnétiques appelés semiconducteurs magnétiques dilués (DMS), la spintronique et les différents mécanismes d'interaction qui induits le magnétisme. Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les différents niveaux d'approximation de l'Hamiltonien d'un système électronique en interaction et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la méthode FP-LAPW. Nous avons consacré le dernier chapitre aux détails des calculs dans le cadre de la DFT et le code WIEN2k et à la présentation nos résultats des propriétés structurales, électroniques, demi-métalliques et magnétiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ dopés par l'élément de transition de titane (Ti) aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 , ainsi que leurs interprétations par rapport aux autres travaux. Nous avons terminé notre travail par une conclusion générale sur les propriétés structurales, le comportement magnétique et demi-métallique et la stabilité de l'état ferromagnétique dans les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ afin de prédire leur utilisation dans de futures applications en spintronique.

Références :

- [1] J. De Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessein, G. Borghs, *Semiconductor Science and Technology*, 17 (2002) 342.
- [2] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D. Treger, *science*, 294 (2001) 1488-1495.
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Physical review letters*, 61 (1988) 2472.
- [4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Physical review B*, 39 (1989) 4828.
- [5] I. Žutić, J. Fabian, S.D. Sarma, *Reviews of modern physics*, 76 (2004) 323.
- [6] M. Kaminska, A. Twardowski, D. Wasik, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19 (2008) 828-834.
- [7] H. Ohno, *science*, 281 (1998) 951-956.
- [8] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, A. Djedid, A. Yakoubi, Y. Barkat, M.O. Kada, A. Sayede, L. Hamada, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27 (2014) 293-300.
- [9] A. Mokaddem, B. Doumi, A. Sayede, D. Bensaid, A. Tadjer, M. Boutaleb, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28 (2015) 157-164.
- [10] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Japanese Journal of Applied Physics*, 40 (2001) L485.
- [11] S.Y. Wu, H. Liu, L. Gu, R. Singh, L. Budd, M. Van Schilfgaarde, M. McCartney, D.J. Smith, N. Newman, *Applied physics letters*, 82 (2003) 3047-3049.
- [12] R.P. Rao, *Journal of materials science*, 21 (1986) 3357-3386.
- [13] J. Versluys, D. Poelman, D. Wauters, R. Van Meirhaeghe, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13 (2001) 5709.
- [14] S. Hakamata, M. Ehara, H. Kominami, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *Applied surface science*, 244 (2005) 469-472.
- [15] A. Kravtsova, I. Stekhin, A. Soldatov, X. Liu, M. Fleet, *Physical Review B*, 69 (2004) 134109.

- [16] R. Jeanloz, T.J. Ahrens, *Geophysical Journal International*, 62 (1980) 505-528.
- [17] H. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, *Physical Review B*, 32 (1985) 4066.
- [18] P. Richet, H.K. Mao, P.M. Bell, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 93 (1988) 15279-15288.
- [19] H. Luo, R.G. Greene, K. Ghandehari, T. Li, A.L. Ruoff, *Physical review B*, 50 (1994) 16232.
- [20] T. Yamanaka, K. Kittaka, T. Nagai, *Journal of mineralogical and petrological sciences*, 97 (2002) 144-152.
- [21] S. Speziale, S.R. Shieh, T.S. Duffy, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111 (2006).
- [22] G. Murtaza, R. Khenata, A. Safeer, Z. Alahmed, S.B. Omran, *Computational Materials Science*, 91 (2014) 43-49.
- [23] K. Kenmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase, H. Katayama-Yoshida, *Japanese journal of applied physics*, 43 (2004) L934.
- [24] K. Kemmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase, H. Katayama-Yoshida, *Journal of superconductivity*, 18 (2005) 37-40.
- [25] V. An Dinh, M. Toyoda, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Journal of the Physical Society of Japan*, 75 (2006) 093705.
- [26] L. Jun, Y. Xiao-Lan, K. Wei, *Solid State Communications*, 242 (2016) 11-15.
- [27] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical review*, 136 (1964) B864.
- [28] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [29] D.J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*, Springer Science & Business Media, (2006).
- [30] Z. Wu, R.E. Cohen, *Physical Review B*, 73 (2006) 235116.
- [31] F. Tran, P. Blaha, *Physical review letters*, 102 (2009) 226401.
- [32] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Physical Review B*, 83 (2011) 195134.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties*. Vienna University of Technology, Vienna (2001).

Chapitre I

I-1 Introduction :

Meaden a dit en (1971) [1] « La théorie de la résistance métallique abounds des mystères », L'un de ces mystères est de savoir comment et pourquoi la résistance électrique change lorsqu'un champ magnétique agit sur les matériaux ferromagnétiques. Et ces questions ont suscité un énorme buzz dans la communauté scientifique, en particulier depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en multicouches magnétiques (Fe) séparées par un conducteur non magnétique (Cr).

Albert Fert et Peter Grunberg ont découvert indépendamment l'effet GMR en 1988 [2, 3] et ont remporté le prix Nobel de physique 2007 pour leurs travaux. Fait intéressant, leur découverte a été rapidement suivie d'un travail intense - en particulier de la part des chercheurs d'IBM Almaden - en conséquence, nous avons de merveilleux nouveaux produits: des périphériques de stockage élevé sur nos ordinateurs. Le tout dans les 20 ans suivant une nouvelle découverte majeure.

Les travaux nouveaux de Fert et Grunberg ont également conduit à la naissance d'un nouveau domaine appelé spintronique [4] (un mot introduit par S.A. Wolf en 1996). Contrairement à l'électronique conventionnel, où seule la charge électronique est utilisée, la spintronique exploite le degré de liberté de spin des électrons pour stocker, traiter des informations d'une manière ou d'une autre.

Après la découverte du GMR, de nombreux appareils ont été proposés, parmi ceux-ci, le plus connu est le transistor à effet de champ de spin Datta-Das (SFET) [5] ; D'autres incluent la mémoire de piste de course (mouvement de mur de domaine) d'IBM, les mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM), les dispositifs de tunneling dépendants du spin (dispositifs à magnétorésistance à effet tunnel), l'informatique quantique et bien d'autres capteurs basés sur GMR.

I-2 GMR et la spintronique:

Le GMR a été découvert en 1988 par l'équipe d'Albert Fert (Baibich 1988) en France sur des multicouches Fe / Cr (001) et, indépendamment, par Peter Grünberg (Binash 1989) et des collègues en Allemagne sur Fe / Cr / Fe (001) trilayers .

Ils ont vu des très grands changements de résistance de 6% et 50% respectivement dans les matériaux constitués d'une alternance de couches très minces de divers éléments métalliques. Cette découverte a surpris la communauté scientifique; les physiciens ne croyaient pas largement qu'un tel effet était physiquement possible. Ces expériences ont été réalisées à faible températures et en présence de champs magnétiques très élevés et utilisés des matériaux cultivés qui ne peuvent pas être produits en masse, mais l'ampleur de cette découverte envoyée des scientifiques du monde entier en mission pour voir comment ils pourraient exploiter la puissance de l'effet giant magnetorésistive.

I-2-1 Conduction dépendante du spin dans un conducteur ferromagnétique :

La plus simple méthode pour illustrer le transport électrique polarisé en spin en utilise le modèle proposé en 1936 par Sir Nevill Mott [6] , Il a proposé que dans un matériau ferromagnétique à basse température séparant la conductivité électrique en deux contributions dépendant du spin. Le transport est polarisé en spin quand un des deux canaux (spin up : \uparrow ou down : \downarrow) est favorisé comme illustré sur la Figure I.1 .

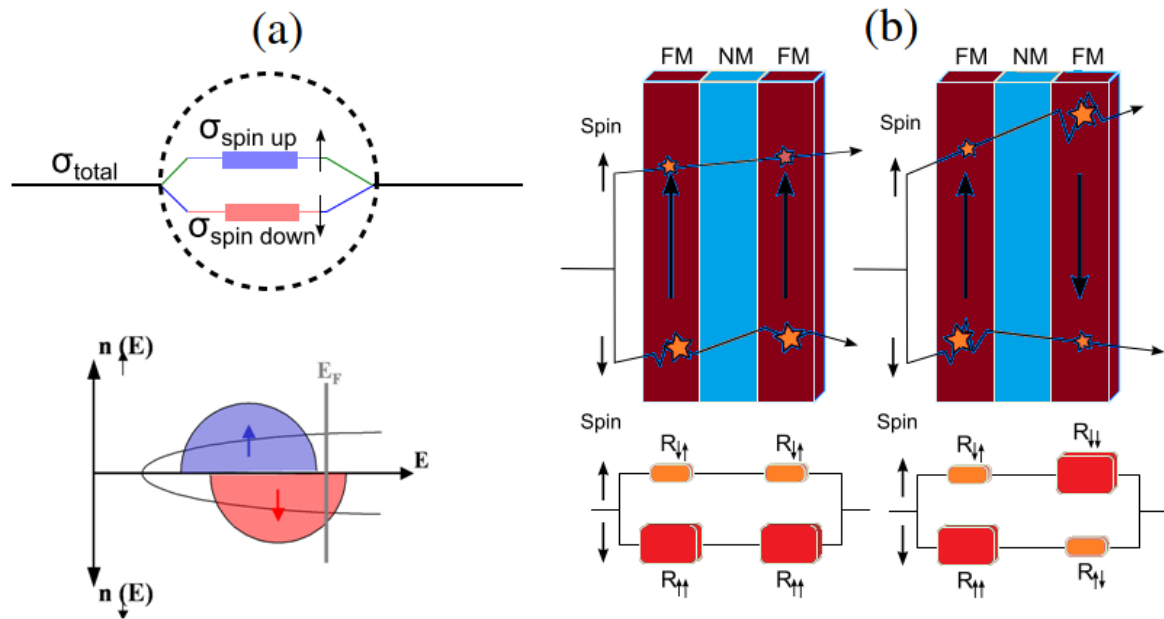


Figure 1.1 : Représentation schématique du modèle de Sir Nevill Mott pour expliquer le mécanisme de GMR

Contrairement aux matériaux ferromagnétiques (FM) qui sont généralement des matériaux métalliques (Ni, Fe, Co, ...) où ils présentent la particularité de favoriser intrinsèquement une population de spins dans le transport électrique. Les matériaux non-magnétiques qui ne favorisent aucune direction particulière c'est à dire qu'il y a autant de spins dans une direction que dans l'autre, Lorsqu'un courant de charge passe dans une couche ferromagnétique, un échange de moment angulaire a lieu qui polarise majoritairement dans une direction les spins du courant de charges.

I-2-2 Magnétorésistance Géante :

En utilisant les arguments de Mott, pour expliquer l'origine physique du GMR et l'influence du spin électronique sur le transport électronique dans les conducteurs ferromagnétiques. On suppose que la diffusion est forte pour les électrons de spin antiparallèle avec l'aimantation direction, et est faible pour les électrons avec un spin parallèle avec la magnétisation direction. Ceci est présumé refléter l'asymétrie dans la densité des états au Niveau de Fermi. Pour la direction parallèle à les couches

magnétiques, les électrons ascendants traversent la structure presque sans diffusion, car leur spin est parallèle à l'aimantation des couches. Par contre, les électrons de spin descendant sont fortement dispersés dans les deux couches ferromagnétiques, car leur spin est antiparallèle à l'aimantation des couches.

En effet, les spins orientés parallèlement à l'aimantation des matériaux ferromagnétique FM sont favorisés ce qui correspond à une résistance plus faible que le cas antiparallèle ($R_{\uparrow\uparrow} < R_{\uparrow\downarrow}$).

Le succès de cette discipline et sa grande attractivité proviennent de ce qu'elle met en jeu une physique fondamentale très riche et autorise la réalisation de dispositifs aux applications multiples, Seulement 8 ans après la découverte des têtes de lecture pour les disques durs apparaissaient sur le marché et utilisaient la GMR pour lire le point mémoire magnétique des disques durs.

Une des avancées majeures de l'électronique de spin a été la réalisation de jonctions tunnel magnétiques (JTM).

I-3 Jonction Tunnel magnétique (MTJ) :

Une jonction tunnel magnétique (MTJ) se compose de deux couches de métal magnétique séparées par une couche ultrafine d'isolant. La couche isolante est si fine pour que les électrons peuvent traverser la barrière si une tension de polarisation est appliquée entre les deux électrodes métalliques. Dans les MTJ, le courant tunnel dépend de l'orientation relative des aimantations des deux couches ferromagnétiques, qui peut être modifiée par un champ magnétique appliqué. Ce phénomène est appelé magnétorésistance tunnel (TMR).

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (I-1)$$

En 1975, Julliere a observé un tunnel magnétorésistance à basse température liée à l'orientation relative de l'aimantation dans les deux électrodes magnétiques adjacentes à la barrière tunnel [7]. Il a proposé un modèle simple à deux courants basé sur l'idée de base que le courant tunnel pour chaque direction de spin est proportionnel au produit de la densité des états au niveau de Fermi dans les électrodes des deux côtés du barrière de tunnel (**Figure I.2**). Ce modèle fonctionnait assez bien pour interpréter les données TMR dans des MTJ amorphes où principalement des électrons de type s (libres comme des électrons) contribuent au tunnel. L'effet tunnel polarisé en spin a ensuite retrouvé une seconde jeunesse grâce à la redécouverte de la magnétorésistance tunnel (TMR) par Moodera en 1995 [8].

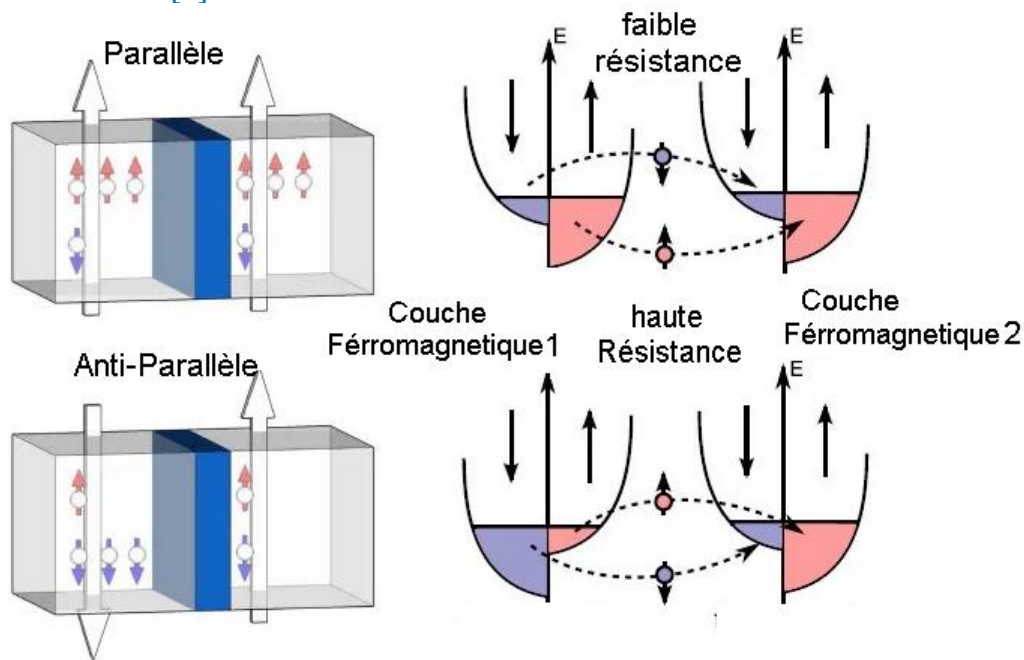


Figure I.2 : Effet tunnel d'électrons dans une jonction tunnel composée de deux électrodes ferromagnétiques prenant en sandwich une couche isolante. a, parallèle et b, configurations magnétiques antiparallèles des électrodes avec le DOS polarisé en spin correspondant des électrodes, modèle de Julliere.

De nos jours, les MTJ basés sur des ferromagnétiques de métaux de transition et des barrières Al₂O₃ peuvent être fabriqués avec des caractéristiques reproductibles et avec des valeurs TMR jusqu'à 50% à température ambiante. Récemment, de grandes valeurs de TMR observées dans des MTJ cristallins avec des barrières de MgO ont encore stimulé l'intérêt pour le tunneling dépendant du spin. Les MTJ sont aujourd'hui utilisés dans les mémoires magnétiques à accès aléatoire MRAM.

l'effet tunnel conserve le spin mais le courant qui passe dépend de la densité d'états au niveau de Fermi ; Jullière suppose que la conduction se fait selon deux canaux de spin indépendants (\uparrow et \downarrow) et que le spin est conservé lors du processus tunnel.

I-4 Polarisation de spin :

La polarisation en spin (P) est généralement définie comme le degré d'occupation d'une population de spin (spin up - \uparrow ou spin down - \downarrow) ; La définition peut être formulée comme ceci

$$P = \frac{N^{\uparrow} - N^{\downarrow}}{N^{\uparrow} + N^{\downarrow}} \quad (I-2)$$

où N^{\uparrow} et N^{\downarrow} désignent les densités d'états électroniques au niveau de Fermi (E_F) des spins majoritaires et minoritaires, respectivement.

Jullière rapporte la première mesure de TMR, obtenue avec une jonction planaire Fe/Ge/Co (14% à 4.2 K) [7] ; Il s'avère cependant que pour les métaux de transition Fe, Co et Ni, les polarisations déterminées par transport tunnel sont systématiquement positives, alors que le Co et le Ni sont connus pour être des ferromagnétiques forts dont la polarisation au niveau de Fermi est négative. Pour un composé demi-métal, la densité d'état 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 $P=100\%$.

I-5 Spintronique dans les Semiconducteurs Magnétiques Dilués (DMS) :

L'injection des spins dans les semi-conducteurs présente des atouts importants pour le futur de la spintronique. Au début des années 2000 suite aux premières expérimentations, les attentes de la communauté scientifique et industrielle étaient au plus fort.

Pour un semiconducteur, les bandes d'énergies du cristal se répartissent en bandes d'énergies autorisées et bande interdite "gap". En connaissant certains paramètres comme l'énergie de bande interdite et les états propres en certains points k de haute symétrie, que l'on peut obtenir typiquement par des mesures optiques, il est possible de reconstruire le diagramme de bande d'un semiconducteur.

L'emplacement du niveau de Fermi est en milieu de bande interdite pour les semiconducteurs intrinsèques, c'est à dire pour le cristal pur. De façon générale, seules les premières bandes au dessus et en dessous du niveau de Fermi représentent un intérêt et pour les propriétés des matériaux.

Dans les isolants et les semiconducteurs à température nulle, les bandes les plus basses sont remplies suivant le principe d'exclusion de Pauli et ne participent pas à la conduction, et les plus hautes restent toujours vides [9, 10, 11].

Mais par ajout d'impuretés dopantes dans le cristal on manipule la concentration en électrons du cristal : par ajout de dopants accepteurs d'électrons on diminue le remplissage des bandes, le niveau de Fermi peut atteindre le haut de la bande de valence et par ajout de dopants donneurs d'électrons, on augmente le remplissage et le niveau de Fermi qui peut atteindre le bas de la bande de conduction.

I-5-1 Dopage des semiconducteurs :

Le dopage d'un semiconducteur consiste à remplacer des atomes de la structure cristalline par des atomes d'une autre espèce possédant en général un électron en plus ou en moins, ceci afin de modifier la concentration en porteur libres du matériau. Par exemple, pour un dopage de type n de Ge(dopage en électrons), qui est élément de la colonne IV, quadrivalent, on privilégiera les éléments de la colonne V. As aura 4 électrons de valence participant à la liaison et sera donc donneur d'un électron libre dans la structure. Inversement on peut utiliser le Ga pour réduire le nombre d'électrons

(augmenter le nombre de trous), dopage de type p. Elément de la colonne III, il est accepteur d'électrons (donneur de trou) [12, 13].

Il est fréquent et généralement intentionnel de doper les semiconducteurs pour obtenir les propriétés de conduction (résistance, mobilités) optimales. On utilise le même principe dans le cas du GaAs. Maille mixte d'éléments III et V, on choisit souvent le Si comme dopant n, bien qu'étant une espèce amphotère il se substitue préférentiellement aux atomes de As, et apporte donc un électron à la structure.

I-5-2 Différentes familles de semi-conducteurs magnétiques :

Les semiconducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes:

- Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique par exemple les chalcogénures à base de chrome ou d'euporium et les manganites. Les chalcogénures à base de chrome (ACr_2X_4 , $A=Zn, Cd$ et $X=S$ ou Se par exemple) de structure spinelle ont été étudiés au début des années 50 et plus récemment en couches minces (par exemple le composé ferromagnétique $CdCr_2Se_4$ ou le $FeCr_2S_4C$ ferrimagnétique), EuS , $CdCr_2Se_4$ par exemple [14].
- Semiconducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Ga_{1-x}Mn_xAs$ par exemple.

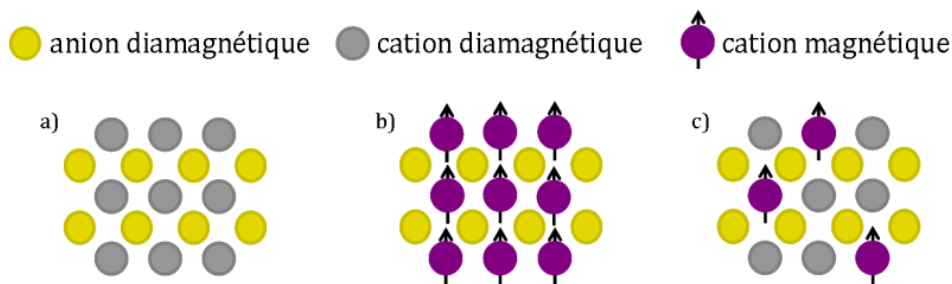


Figure 1.3 (a) Semiconducteur "traditionnels" sans éléments magnétiques; (b) Semiconducteur où les éléments magnétiques forment un réseau périodique; (c) les éléments magnétiques sont répartis de manière aléatoire.

Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction ferromagnétique entre les ions Cr^{+3} et le super-échange antiferromagnétique $Cr-X-X-Cr$ à plus grande distance. Les chalcogénures à base d'euporium (EuO , EuS) ont été étudiés dès les années 60. Il

existe, pour ces composés, une compétition entre les interactions antiferromagnétiques (cation-anion-cation) et ferromagnétiques (cation-cation). Actuellement, plusieurs groupes élaborent le sulfure d'euporium en couches minces (quelques nanomètres) pour notamment les utiliser comme barrières tunnel magnétiques afin de réaliser, par exemple, des filtres à spin. Les manganites peuvent être aussi présentées comme des semiconducteurs magnétiques. L'ordre ferromagnétique de ces composés réside dans la compétition entre l'interaction ferromagnétique de double échange et l'interaction antiferromagnétique de superéchange[15, 16, 17].

On peut classer les DMS en fonction de leurs matrice semiconductrice hôte en plusieurs type : le type III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et l'InMnAs, les IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe, le IV-VI comme le $Pb_{1-x}Sn_xMn_yTe$ et le type II-VI comme le ZnTMO et le CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).

I-5-2-1 DMS à base des semiconducteurs II-VI :

Essentiellement tellurure et sélénure, dopés au Manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70 - 80. Les propriétés magnétiques de ces semiconducteurs II-VI sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci induit un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés. Les progrès des techniques de croissance et notamment le meilleur contrôle du dopage de ces semiconducteurs ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trous) itinérants. Actuellement les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétérostructures (par exemple puits quantiques, diodes p-i-n) et sur les semiconducteurs ferromagnétiques à température ambiante ($Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Cr_xTe$) [17, 18].

I-5-2-2 DMS à base des semiconducteurs III-V :

Le premier composé étudié en couche mince fût l'arséniure d'indium dopé au Mn. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène de $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnétique puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [19, 20]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ qui est l'objet, depuis 1996, de nombreuses publications expérimentales et théoriques [21].

I-5-2-3 DMS à base des semiconducteurs IV :

Faisaient jusqu'à présent l'objet de peu d'études. Depuis quelques années, plusieurs groupes ont reporté la présence de phases ferromagnétiques. On peut noter les résultats obtenus sur le Ge dopé Mn [22] ou Cr [23], ou sur le SiC dopé Fe, Ni ou Mn [24].

I-5-2-4 DMS à base des semiconducteurs IV-VI :

Ces matériaux ont une très grande densité de porteurs, suffisante pour que les interactions ferromagnétiques qu'ils véhiculent soient plus fortes que l'antiferromagnétisme. La possibilité de contrôler l'apparition d'une phase ferromagnétique par la densité de porteurs est connue dans $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ depuis 1986 [25]. Toutefois ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente.

Les semiconducteurs II-VI, IV-VI dopés par des impuretés magnétiques furent les premiers étudiés alors que l'étude des semiconducteurs magnétiques III-V, IV et II-IV-VI2 est plus récente.

I-5-3 Avantages des DMS à base des semiconducteurs III-V et II-V :

Ces matériaux sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin car

ils possèdent quelques avantages intrinsèques :

- grands temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres ;
- forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins ;
- localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques.

Ajoutons à cela toutes les possibilités qu'ouvre l'ingénierie de bande sur ces matériaux : ajustement du gap, du paramètre de maille et des contraintes, en fonction des besoins.

Ces matériaux ont également quelques propriétés magnétiques intéressantes :

l'existence, au-delà de la température ambiante d'une phase ferromagnétique et l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent. Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

I-5-4 Semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI :

I-5-4-1 Structure cristalline :

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans la structure zinc blende et wurtzite. Ces deux types de structure sont formés de l'empilement de plans anions et de cations successifs de maille hexagonale. Cette structure permet des liaisons sp^3 de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions $A_2-A=O, S, Se, Te$) et de cations B^{2+} ($B=Zn, Cd, Hg$). Les composés ZnA CdA sont semi-conducteurs et HgA est un semi-métal. On limitera l'étude aux composés à base de Zn. La structure zinc blende est constituée d'un empilement de couches de type ABCABCA... (la couche C étant une couche d'anions tournée de 60 degrés par rapport à l'axe c) et la structure wurtzite d'un empilement type ABABAB... comme le montre la Figure [I.4](#).

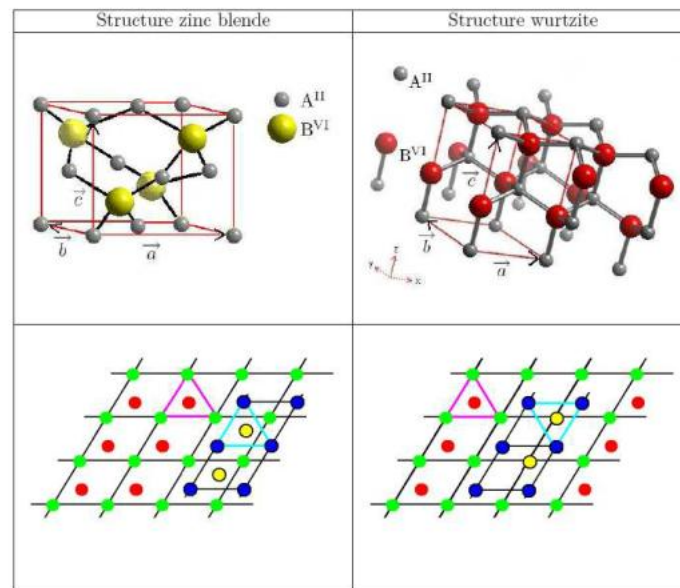


Figure 1.4 : Mailles élémentaires des structures zinc blende et wurtzite définie par les 3 vecteurs primitifs a, b, c . A gauche : empilement des couches ABCA dans la direction $[1\ 1\ 1]$ correspondant à une structure zinc blende. A droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C_{3v} (axe c) correspondant à une structure wurtzite.

Cette différence d'empilement implique une différence des anions premiers voisins autour d'un cation donné (vice-versa). Il y a 12 premiers voisins identiques pour la structure zinc blende deux types de premiers voisins pour la structure wurtzite, chacun au nombre de 6. ZnS et ZnSe possèdent les deux phases stables à température ambiante ZnS, ZnSe et ZnTe cristallisent dans la structure zinc blende (groupe d'espace $F\bar{4}3M$). ZnO, ZnS et ZnSe cristallisent dans la structure hexagonale wurtzite groupe d'espace P_63mc) [26, 21].

I-6 Propriétés des impuretés magnétiques:

Dans un semi-conducteur magnétique dilué, les impuretés magnétiques substituent aléatoirement les cations (Zn,Cd). Parmi celles-ci, les métaux de transition possèdent une couche 3d partiellement remplie responsable des propriétés magnétiques. Par exemple les composés II-VI dopés Mn et Co. Ces métaux de transition ont 5 et 7 électrons sur leur couche 3d correspondant à un spin 5/2 et 3/2 respectivement selon la règle de Hund [27].

I-6-1 Interactions d'échange entre impuretés magnétiques et porteurs de charge :

On peut considérer les semiconducteurs semimagnétiques comme étant un ensemble de deux systèmes l'un comportant des électrons délocalisés (la bande de valence ou bande de conduction) et l'autre contenant les électrons localisés (impuretés magnétiques). Ce qui nous permet de distinguer deux types d'interactions (**Figure I.5**) :

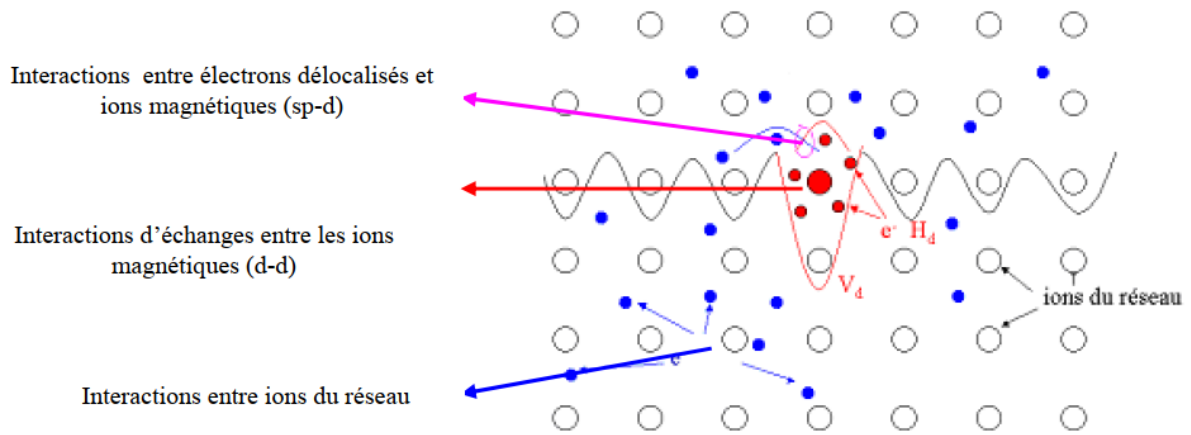


Figure I.4 : Les interactions d'échanges entre porteurs de charge

I-6-1-1 couplages d'échange sp-d

Les interactions d'échange entre électrons délocalisés et ions magnétiques (interactions sp-d) qui sont responsables, en particulier d'un effet Zeeman géant des états électroniques de valence et de conduction en présence d'un champ magnétique. ils peuvent être déterminées par un Hamiltonien de type Kondo [28]:

$$H_{sp-d} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{n,K,K'} J_n^{sp-d}(K, K') e^{i(K-K') \cdot R_i} \times S_i \cdot \sum_{\mu\nu} c_{nK\mu}^\dagger \sigma_{\mu\nu} c_{nK'\mu} \quad (I-3)$$

Avec

$$J_n^{sp-d}(K, K') = \int d^3r d^3r' \frac{\varphi_K^*(r) \varphi_0^*(r) \varphi_0(r') \varphi_{K'}(r')}{|r-r'|} \quad (I-4)$$

Où $J_n^{sp-d}(k, k')$ est l'intégrale d'échange entre les électrons de bande de conduction (ou les trous de bande de valence) (n, k) et (n, k') et l'impureté magnétique de spin S_i situé en R_i . $\varphi_n k(r)$ est la fonction d'onde de Bloch de l'électron (de trou) de la bande de

conduction $n = c$ (de valence $n = v$) et $\phi_0(r)$ est la fonction d'onde des niveaux 3d de l'impureté magnétique. $c_n^\dagger k_\mu$ et $c_n k_\mu$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron (d'un trou) sur la bande de conduction $n = c$ (sur la bande de valence $n = v$) de vecteur d'onde k et de spin μ et $\sigma_{\mu\nu}$ le vecteur des matrices de Pauli. Ce couplage d'échange est à l'origine du splitting Zeeman géant observé dans des expériences de magnéto-optique ou de dichroïsme circulaire sur les DMS sous champ magnétique intense pour aligner les spins des ions magnétiques [29, 26] .

Pour les composés de type zinc blende, le minimum de la bande de conduction et maximum de la bande de valence appartiennent aux représentations a_1 et t_2 du groupe Td respectivement et le niveau 3d1 subit une levée dégénérescence en deux niveaux de symétrie e_g et t_{2g} . Ainsi, au point Γ , il n'y a pas d'hybridation entre la bande de conduction et les niveaux 3d de l'ion magnétique. L'échange sp-d est alors entièrement déterminé par l'échange direct entre un électron de la bande de conduction et les électrons 3d de l'ion magnétique. Ce type d'échange est faible de l'ordre de 0.1 eV et ferromagnétique. Pour la bande de valence par contre, l'hybridation forte entre les états de la bande de valence et les orbitales 3d localisées est à l'origine de l'échange sp-d qui est de l'ordre de l'électron-Volt et antiferromagnétique[30]. Un calcul analytique de l'échange sp-d été réalisé par traitement perturbatif au second ordre d'un Hamiltonien de type Anderson :

$$N\beta = -\frac{16}{S} V_{pd}^2 \left[\frac{1}{(U_{eff} - \Delta_{eff})} + \frac{1}{\Delta_{eff}} \right] \quad (I-5)$$

en fonction des paramètres de structure électronique déterminés en fittant les spectres de photoémission directe et inverse (PES et IPES) Ces paramètres sont définis comme :

$$\begin{aligned} U_{eff} &\equiv E(d^n, d^n \rightarrow d^{n-1}, d^{n+1}) \\ &\equiv E(d^{n-1}) + (d^{n+1}) - eE(d^n) , \end{aligned} \quad (I-6)$$

$$\begin{aligned} E(d^{n-1}) - E(d^n \underline{L}_0) &= U_{eff} - \Delta_{eff} , \\ E(d^{n+1} \underline{L}_0^2) - E(d^n \underline{L}_0) &= \Delta_{eff} , \end{aligned} \quad (I-7)$$

Avec l'affinité électronique $E(d^{n+1})-E(d^n)$, l'énergie d'ionisation $E(d^n)-E(d^{n-1})$ et l'énergie de l'état fondamental $E(d^n)$ de l'ion métal de transition de configuration $3d^n$. La signification de ces paramètres est présentée sur la Figure I.5.

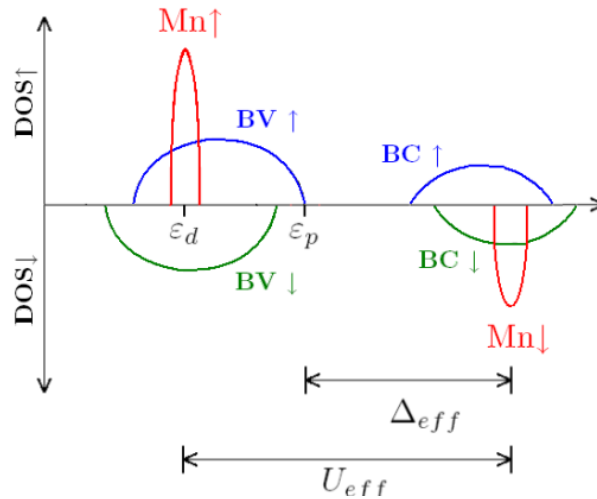


Figure I.5 – Représentation schématique de la densité d'états des DMS II-VI à base de Mn pour lesquels l'hybridation entre les niveaux 3d du Mn et les niveaux p de la bande de valence (BV) est faible (V_{pd} peut être traité comme une perturbation). ϵ_p et ϵ_d sont les énergies des niveaux p de l'anion et d de l'ion métal de transition, U_{eff} et Δ_{eff} sont définis dans le texte.

I-6-2 Interactions d'échange entre impuretés magnétiques :

I-6-2-1 couplages d'échange d-d

Les interactions d'échanges entre les ions magnétiques (interaction d-d), qui couplent les moments localisés sur des sites différents et sont responsables des propriétés magnétiques des DMS. Le couplage d'échange entre deux impuretés magnétiques peut être décrit par un Hamiltonien de type Heisenberg

$$H_{dd} = -\sum_{i \neq j} J(R_i - R_j) S_i \cdot S_j \quad (I-7)$$

où $J(R_i - R_j)$ représente le couplage d'échange entre les spins localisés S_i et S_j situés en R_i et R_j . L'échange entre deux ions Mn premiers voisins dans les composés II-VI est presque entièrement dû au super échange. Le super échange est caractérisé par des sauts

virtuels des électrons entre la bande de valence et la couche 3d du Mn à cause de l'hybridation.

I-6-2-2 super-échange :

C'est un processus où les deux ions magnétiques dans les semiconducteurs ferromagnétiques de type p sont corrélés via une interaction d'échange cinétique entre ces ions et la bande de valence. Dans beaucoup d'oxydes de métaux de transition (MT), ou des matériaux proches, les interactions magnétiques entre les ions des (MT) sont régulées par un anion intermédiaire.

I-6-2-3 Double échange :

Un transfert d'électrons entre deux ions de valence mixte (Mn⁺² et Mn⁺³ par exemple) via les orbitales p de l'anion. 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 [32]. Ce modèle montre une 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 pour que l'échange direct (cation-cation) soit nul. D'après Zener, l'état fondamental doit être caractérisé par arrangement parallèle de spins des électrons localisés. Donc, le déplacement de l'électron dans ce milieu doit être assuré par des spinelles locales parallèles, conduisant à des interactions magnétiques-magnétiques.

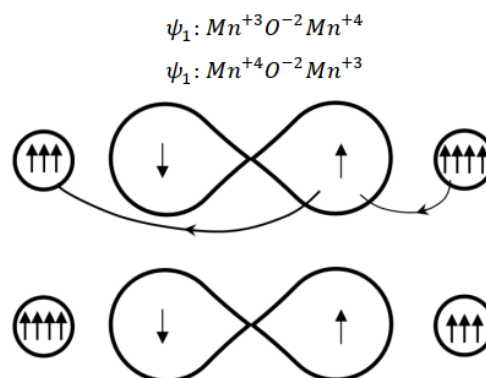


Figure I.6 *mécanisme de double échange de Zenner de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles*

I-6-2-4 Couplage Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) :

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les métaux de transition ne peut s'appliquer. Le mécanisme RKKY explique l'interaction entre les spins nucléaires via un couplage d'échange avec les électrons de conduction dans des métaux. Cette interaction est à l'origine de la phase ferromagnétique des semiconducteurs à forte concentration de trous.

Bibliographie (Chapitre I)

- [1] G. T. Meaden, "Conduction electron scattering and the resistance of the magnetic elements," *Cont. Phys.*; vol. 12, NO. 4, 313-337, (1971).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [3] Binasch, G., P. Grünberg, et al. magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Phys. Rev. B* 39, 4828-4830, (1989).
- [4] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, et al., D.M. Treger, *Science* 294, 1488 (2001)
- [5] S. Datta, B. Das, et al., *Appl. Phys. Lett.* 56 665 (1990).
- [6] N. Mott, "A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics", *Proceedings of the Physical Society*, vol. 47, no. 4, p. 571, (1935).
- [7] Julliere M, " Tunneling between ferromagnetic films ", *Physical Letters A*, 54(3),225-226 (1975)
- [8] S. Yuasa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L588 (2004).
- [9] J. S. Moodera, Lisa R. Kinder, et al., "magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions", *Physical Review Letters*, vol. 74, no. 16, p. 3273, (1995).
- [10] M. Lannoo and J. Bourgoin, "Point defects in semiconductors I, Theoretical Aspects", Springer-Verlag, (1981).
- [11] B. G. Park, T. Banerjee, et al., "Tunnel spin polarization versus energy for clean and doped Al₂O₃ barriers". *Physical Review Letters*, 99(21):217206, November (2007).
- [12] E. I. Rashba. "Theory of electrical spin injection : Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem". *Physical Review B*, 62(24) :R16267-R16270, December (2000).
- [13] G. Salis, R. Wang, et al., "Temperature independence of the spin-injection efficiency of a MgO-based tunnel spin injector". *Applied Physics Letters*, 87(26) :262503-262503, (2005).
- [14] S. Takahashi and S. Maekawa. "Spin injection and detection in magnetic nanostructures". *Physical Review B*, 67(5) :052409, (2003).
- [15] Ozer, M., Zeng, C., Weitering, H.: "Magnetic Doping of Group IV Semiconductors. Handbook of Spintronic Semiconductors", 193-223 (2010)
- [16] R. J. Elliott. "Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors". *Physical Review*, 96(2) :266-279, October (1954).

-
- [17] Mathieu, "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques", 5e Ed., Dunod, (2001).
- [18] J. Kossut, W. Dobrowolski, "Diluted Magnetic Semiconductors", Handbook of Magnetic Materials 7 (1993)
- [19] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, et al., "Diluted magnetic III-V semiconductors", Phys. Rev. Lett. 63 1849-1852, (1989).
- [20] H. Ohno, H. Munekata, et al., "Magnetotransport Properties of p-type (In,Mn)As Diluted Magnetic III-V semiconductors", Phys. Rev. Lett. 68, 2664- 2667, (1992).
- [21] H. Ohno, A. Shen, et al., "(Ga,Mn)As : A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs", Appl. Phys. Lett. 69, 363-365, (1996).
- [22] Y.-J. Zhao, T. Shishidou, and A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett., 90, p. 047204, (2003).
- [23] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, et al.,). "Epitaxial Growth of the Diluted Magnetic Semiconductors $\text{Cr}_y\text{Ge}_{1-y}$ and $\text{Cr}_y\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x-y}$ ", cond mat/0302231. Phys. Lett., (2003).
- [24] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, et al., "Magnetic and structural properties of Fe, Ni and Mn-implanted SiC", Sci. Technol. A, 20, p. 579. (2002).
- [25] T.Story, R.R.Galazk, R.B.Frankel, and et al. Phys. Rev. Lett, 56:777, (1986).
- [26] H. Jaffrès and A. Fert. "Spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor". Journal of Applied Physics, 91(10) :8111, (2002).
- [27] W. A. Harrison, "Electronic structure and the properties of solids", Solid State Table, Dover Edition, pp 552-553 (1989).
- [28] B. E. Larson, K. C. Hass, et al., H. Ehrenreich, A. E. Carlsson, Phys. Rev. B 37, 4137 (1988).
- [29] S.-S. Yu, V.-C. Lee, Phys. Rev. B 52, 4647 (1995)
- [30] T. Chanier., "Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI", Thèse, Université de Provence, France, (2008).
- [31] Gaj, J.A., Planel, R., Fishman, G.: Sol. State Commun. 29, 435 (1979).
- [32] Zener, C., Phys. Rev., 81(3), 440–444 (1951).

Chapitre II

II-1 Introduction :

Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde. En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger ; mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose [1] .

Les méthodes *ab initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonction de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons.

C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

II-2 Equation de shrodinger à un électron :

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

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

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

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (II-2)$$

$$\begin{aligned} \hat{T}_n &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{Énergie cinétique des N noyaux de masse } M_n \\ \hat{V}_{n-n} &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Énergie potentiel d'interaction entre les noyaux.} \\ \hat{V}_{n-e} &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Énergie potentiel d'attraction noyaux-électron.} \\ \hat{V}_{e-e} &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Énergie potentiel de répulsion entre les électrons.} \\ \hat{T}_e &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{Énergie cinétique des M électrons de masse } m_e . \end{aligned}$$

Soit :

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

La solution de l'équation (II-1) conduit à la résolution d'un problème à N corps.

II-3 Equation à plusieurs corps :

Pour un système possèdent N atomes et un M électrons, le problème à traitée est un problème a (N+M) particules l'équation de schrodinger (II-1) contient 3(Z+1)N variable ou N étant le nombre d'atomes du cristal .puisque on trouve dans $1cm^2$ d'un solide cristallin près de 5.10^{23} atomes .il est plus q'évident que l'on ne serraient obtenir une solution générale à cette équation .cela tient non seulement à des difficultés de calcule d'ordre technique mais à une possibilité de fait, car la mécanique moderne ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de schrodinger d'un système de particules se trouvant en interaction il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendant, dans ce

cas l'équation (II-1) peut être décomposé en un système d'équation chaque équation ne d'écrivant que le mouvement d'une seul particule [2] .

En effet, si l'hamiltonein d'un système des particules pourrait être transforme en une somme d'hamiltonien telle que :

$$\hat{H} = \sum_k \hat{H}_k \tag{II-4}$$

$$\text{Ou } \hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + \hat{U}_k(r_k) \tag{II-5}$$

\hat{H}_k : Fonction des coordonnes de la k^{eme} particule.

L'équation de schrodinger du système de particules peut être résolue d'ou la fonction d'onde de système se présente sous la forme du produit des fonctions d'onde de toutes les particules et l'énergie totale du système est égale à la somme des énergies des particules.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\dots\dots\psi_N(r_N) \tag{II-6}$$

$$E = \sum_k E_k \tag{II-7}$$

E_k, ψ_k Étant lies par une relation tel que :

$$H_k \psi_k(r_k) = E_k \psi_k(r_k) \tag{II-9}$$

On ne peut pas se permettre de procéder a l'équation (II-2) concernant un système de particules en interaction à un système de particule indépendantes sans les simplifiant par une solution approchée .

En tenant compte que notre système n'est soumis à l'action d'aucun champ appliqué :

$$V(r_1, r_2, \dots, R_1, \dots) = 0 \tag{II-10}$$

Don soit E l'énergie du système :

$$E = \int \psi^*(r_1 r_2 \dots R_1 \dots) H \psi(r_1 \dots R_1) \tag{II-11}$$

L'intégration étant aux coordonnées de toutes les particules :

$$d\tau = dx_1 \cdot dy_1 \cdot dz_1 \dots dX_1 \cdot dY_1 \cdot dZ_1 = d\tau_e d\tau_N$$

Connaissant la fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, R_1, \dots)$ on pourrait déterminer le mouvement de chaque particule du système et donc résoudre le problème à N corps. Mais la complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire.

Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- L'approximation de Born –Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- L'approximation de Hartee- Fock ou le formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation)
- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation) [2,3] .

II-4 Méthodes ab initio :

On entend par méthodes ab initio un certain nombre de techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une assemblée d'atome priori quelconque. Ces techniques trouvent un domaine d'application grandissant en science de matériaux du fait de l'hamiltonian constante des puissances de calcul et des développements théoriques de ces trente dernières années par opposition aux méthodes dites empiriques et semi-empiriques. Les calculs ab initio ne nécessitent d'aucun type d'ajustement pour écrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés. Cela ne veut pas dire pour autant que ces méthodes sont rigoureusement exactes. Elles reposent en effet sur un certain nombre d'approximations, elles sont plus ou moins contrôlées selon les différents cas. Pour fixer les idées, aujourd'hui on est capable de traiter avec des systèmes

de travail quelques dizaines d'atomes, ce chiffre pouvant augmenter à quelques centaines ou des milliers en utilisant des codes performants sur des machines massivement parallèles.

II-4-1 Approximation de Born- Oppenheimer:

L'approximation de Born Oppenheimer appelée aussi approximation adiabatique dans laquelle le système n'effectue aucune transition d'un état électronique

à un autre .cela correspond à restreindre la fonction d'onde a une seul surface d'énergie potentielle électronique donc l'approximation de Born -Oppenheimer bade sur la différence de masse entre les deux familles de particule le rapport de la masse de l'électron sur la masse de cœur de l'ion m_e / M_n est toujours inférieur à 5.10^{-4} . Donc le mouvement des électrons et les noyaux est fortement différent .cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvement beaucoup plus lents que les déplacement concernant les électrons du système .la différence importante de masse entre ces deux catégories de particules impose de ce fait que la relation électronique instantanée relativement aux mouvement nucléaire [1].

Donc nous pouvant considérer que les électrons évaluent dans un potentiel crée par des noyaux fixés dans l'espaces l'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui poserait les noyaux atomiques soient immobiles $R_\alpha = R_\alpha^0$.en adoptant cette hypothèse on simplifie notablement l'équation de shrodinguer puisque l'énergie d'interaction des noyaux devient constante et l'énergie T_Z, U_Z soit nulle comme un chois convenable de l'origine donc ($T_Z = 0, U_Z = 0$) .

L'hamiltonien globale se réduit a un hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + U_e + U_{e-z} \quad (\text{II-12})$$

Donc

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1} \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \left(+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} = cst \right) \quad (\text{II-13})$$

On utilisera par la suite les notations en unité atomiques. Dans ce système d'unités $m_e = 1$; $\hbar = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$, $e = 1$.

L'approximation de Born -Oppenheimer permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux et de simplifier ainsi l'équation H totale.

L'hamiltonein globale peut alors scindé en une partie nucléaire H_e et une partie nucléaire H_Z ce qui permet de présenter la fonction d'onde des noyaux ϕ_N et de celle des électron ψ_e .

$$\begin{cases} H_e \psi_e = E_e \psi_e \\ H_N \phi_N = E_N \phi_N \end{cases} \quad (\text{II-14})$$

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique [4] :

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{M_k} \nabla_{R_k}^2 + U(R) \right) \phi(R) = E_N \phi(R) \quad (\text{II-15})$$

$U(R)$ joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations R des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à $3N-6$ variables ($3N-5$ pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de $U(R)$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO et, par conséquent, d'élaborer des chemins réactionnels. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibrations, de même que peuvent être calculées des propriétés telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, etc. Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons ne sont pratiquement pas modifiés par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée, l'hamiltonien dans l'approximation de Born Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules variationnel [2] :

$$H_e = -\sum_{i=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{2n} \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{2n} \sum_{k>i}^{2n} \frac{1}{r_{ik}} \quad (\text{II-16})$$

On remarque cependant que le dernier terme $\sum_{i=1}^{2n} \sum_{k>i}^{2n} \frac{1}{r_{ik}}$ est un opérateur bi électronique alors que les deux premiers sont mono électroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction ψ_e .

II-4-2 Approximation de Hartree, Hartree- Fock:

En 1928 Hartree consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchées [28] :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \tag{II-17}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse de l'électron libre. Si on suppose que les électrons n'interagissent pas entre eux ($U_{ij} = 0$) donc soit un électron quelconque, cette électron soumis à l'action du champ (ce que l'on appelle champ Self Consistent) de tous les noyaux et les autres électrons.

Nous pouvons alors mettre l'hamiltonien H_e sous la forme :

$$\begin{aligned} H_e &= \sum_i -\frac{1}{2}\Delta_i + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_i U_{i,k} \\ &= \sum_i \left(-\frac{1}{2}\Delta_i\right) + \sum_i \Omega_i(r_i) + \sum_i \left(\sum_k U_{i,k}\right) \\ H_e &= \sum_i H_i \end{aligned} \tag{II-18}$$

Où H_i l'hamiltonien correspond à l'électron i.

Avec

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \tag{II-19}$$

Alors

$$H_i = -\frac{1}{2}\Delta + \Omega_i(r_i) + (U_{i,k} = V_{ext})$$

($U_{i,k} = V_{ext}$) : représente l'énergie potentielle dans le champ.

Ω_i : représente l'énergie potentiel de l'électron i crée par les autres électrons .

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j \tag{II-20}$$

$e|\psi_j(r_j)|^2$: La densité de charge du nuage électronique de l'électron j situe en un point de coordonnées.

$e|\psi_j(r_j)|^2 d\tau$ L'élément de la charge électrique qui déterminer le potentielle au point r_i .

On remplaçant l'expression de $\Omega_i(r_i)$ dans (II-19) on, trouve qui définit les fonctions $\psi_j(r_j)$ sous la forme :

$$-\frac{1}{2}\Delta\psi_i(r_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j \right] \psi_i(r_i) + U_i \psi_i(r_i) = E_i \psi_i(r_i) \quad (\text{II-21})$$

Donc l'équation (II-21) dite équation de Hartree .

D'après le principe de Pauli la fonction d'onde des électrons doit être antisymétrique par rapport à toutes les permutations de deux électrons mais l'équation de Hartree ne tient pas compte de ce principe, et avec considération de principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree -Fock.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction Φ est ce que l'on appelle un spin - orbital et on l'écrit :

$$\Phi(r, s) = \psi(r)\xi(s) \quad (\text{II-22})$$

Où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde poly électronique Φ la plus simple s'écrit donc sous la forme d'un produit de spin- orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \Phi(1).\Phi(2).....\Phi(2n) \quad (\text{II-23})$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $\frac{1}{2}$), une spin- orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1, 2, \dots, K, \dots, 2n) = -\Psi(K, 1, \dots, 2, \dots, 2n)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper le même spin orbital, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément le spin -orbital i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir

de n spin - orbitales ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » : [5]

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(X_1) & \Phi_2(X_1) & \dots & \Phi_{2n}(X_1) \\ \Phi_1(X_2) & \Phi_2(X_2) & \dots & \Phi_{2n}(X_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(X_{2n}) & \Phi_2(X_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(X_{2n}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-24})$$

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ Est le facteur de normalisation ; $2n$ étant le nombre d'électrons.

Les interactions électron -électron produisent des termes d'énergie supplémentaire en plus de ceux de l'approximation de Hartree -Fock qui sont appelées l'énergie d'échange.

$$E_{exch} = \sum_{j=1}^N \int \frac{e^2}{r_1 - r_2} \psi_j^*(r_2) \psi_i^*(r_2) \psi(r_1)(r_1) d\tau$$

Ce terme est un potentiel d'échange non locale .il ne porte pas un sens physique, il traduit certain nombre d'approximation mathématique ; toutefois la complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable.

Il est alors possible d'évaluer la meilleure fonction d'onde polyélectronique construite sur la base d'un déterminant de Slater en minimisant l'énergie électronique à l'aide de la méthode variationnelle.

II.5 Principe variationnel :

On donne une fonction d'onde d'essai Ψ sous la forme d'un déterminant de Slater, on peut montrer que l'on a toujours ;

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle \geq E_0 \quad (\text{II,25})$$

Où : E_0 est l'énergie de la solution exacte $h\Psi | H | \Psi_i$.

La meilleure fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité $h\Psi | H | \Psi_i$. En se rappelant qu'au cours de la minimisation, la fonction d'essai doit respecter la condition de normalisation $h\Psi | \Psi_i = 1$

Mais cette énergie sera toujours plus élevée que la valeur exacte, car une somme de produits de termes mono-électroniques ne peut pas être une solution exacte d'une équation différentielle contenant des opérateurs bi-électroniques.

Par l'intermédiaire de l'intégrale d'échange on introduit ainsi une corrélation électronique entre les électrons ayant des spin parallèles, c'est-à-dire que tels électrons ne peuvent pas se mouvoir indépendamment l'un de l'autre. On constate toutefois que ce modèle n'est pas apte à rendre compte de la corrélation entre les électrons ayant des spin antiparallèles [4,5].

L'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie de Hartree-Fock et l'énergie exacte du système.

$$E_{corr} = E_{HF} - E$$

Donc il est nécessaire de trouver la corrélation. Car un traitement de la corrélation électronique plus poussée peut se révéler essentiel pour l'obtention de certaines propriétés atomique ou moléculaire. La recherche des fonctions d'onde sera donc rendue plus compliquée et pour ce faire, plusieurs méthodes existent actuellement ; parmi ces méthodes on cite l'approche perturbative Møller-Plesset.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement la seule approche permettant l'étude de systèmes de grande taille avec la prise en compte des effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante.

Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, on distingue trois groupes de méthodes :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) utilisable ; par exemple ; pour les bandes d des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) mieux adaptées aux bandes des conduction de caractère s – p des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW), applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes de type ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et les méthodes des orbitales de types Mu-n linéaire (LMTO), qui permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul [5].

II-6 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

II-6-1 Densité électronique :

La densité électronique est définie comme l'intégrale du carré de la fonction d'onde sur les coordonnées de spin de tous les variables d'espace excepté une :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int \left| \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, s_1, s_2, \dots, s_N) \right|^2 ds_1 \dots ds_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II-26})$$

$\rho(\vec{r})$ Détermine la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$ avec un spin arbitraire alors que les N-1 autres électrons ont des positions et des spins dans l'état électronique représente par la fonction d'onde Ψ . $\rho(\vec{r})$ Possède, notamment les propriétés suivantes :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0; \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N; \sqrt{\rho(\vec{r})} \geq 0.$$

II-6-1 Fondement de la théorie :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électronique peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriés à un système électronique homogène. Thomas et Fermis ont utilisées leur théorie pour la description d'atome, mais le mon que de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un model trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, En 1964, ont repris la théorie de Thomas- Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) qui ont proposé, en 1965, un set d'équations mono électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe définie. En d'autres termes, c'est une fonction de fonction. La notation d'une fonctionnelle est $F[f(r)]$, où r est une variable de la fonction f [6, 7, 8]..

La dérivée fonctionnelle est la quantité $\frac{\delta F}{\delta f}$ telle que :

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} dr + \dots \quad (\text{II-27})$$

L'équation (I-27) représente la série coupée jusqu'au terme linéaire de $\delta\rho$. Comme il va l'être vu plus avant, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique d'un système et le potentiel externe $v(r)$. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ constitue la grandeur fondamentale de la DFT, et les termes de l'hamiltonien électronique (II-15) utilisé en début de ce chapitre peuvent s'écrire en fonction de matrices densité, grandeurs qui généralisent la notion de densité électronique.

L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$. Cette fonctionnelle peut s'écrire, donc, sous la forme :

$$E[\rho] = \int d^3\vec{r} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + F[\rho] \quad (\text{II-28})$$

Avec :

$$F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V_{el-el} | \phi \rangle$$

Où T est l'opérateur qui prend en compte l'énergie cinétique de l'électron 1.

V_{el-el} : est composé de deux parties; la première correspond à l'interaction coulombienne classique, et la seconde partie dite non classique est appelée

« **Énergie d'échange et de corrélation** ».

II-7 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964. Ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

II-7-1 Premier théorème :

Si on considère un gaz d'électron, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante.

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien H de la forme de celui utilisé en début de ce chapitre (II-15), le potentiel externe $v(r)$ est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ du système. Comme $\rho(\vec{r})$ détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Donc la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\rho(\vec{r})$ [8,9].

Etant donné que $\rho(\vec{r})$ est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres Ψ de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si N est le nombre d'électrons du système, on a que :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N$$

Connaissant la densité électronique $\rho(\vec{r})$ d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$. Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(\vec{r}) dr + V_{ee}[\rho] = \int \rho V(r) dr + F_{HK} \quad (\text{II-29})$$

Où $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{HK}[\rho]$ Est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets inter électroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de $F_{HK}[\rho]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

II-7-2 Deuxième théorème :

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$. Pour une densité électronique d'essai, $\tilde{\rho}(\vec{r})$, telle que $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ et, $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N$ on a toujours

$$E[\rho(\vec{r})] < E[\tilde{\rho}(\vec{r})]$$

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que $E[\rho(\vec{r})]$ admette un extremum soit que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_v = \int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} d\rho dr = 0$$

La relation $\delta E_v = 0$ est vérifiée si :

$$\frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0$$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser $E_v[\rho]$ avec la contrainte $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N$. On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange. Soit :

$$G[\rho] = \int \rho(r) dr - N$$

La contrainte devient $G[\rho] = 0$, et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire $A[\rho] = 0$ telle que :

$$G[\rho] = E_v[\rho] - \mu G[\rho]$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0$$

$$\text{Soit : } \delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho]$:

$$\begin{aligned}\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} &= \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = \frac{\delta E_v}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} \left[\int \rho(r) dr \right] \\ &= \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu\end{aligned}$$

Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de $\delta A[\rho]$, il vient :

$$\begin{aligned}\delta A[\rho] &= \int \left[\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \\ \Leftrightarrow \int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr &= \int \mu \delta \rho dr & (II-30) \\ \Leftrightarrow \int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} &= \mu\end{aligned}$$

et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E_v[\rho]$. D'après les équations (II-27) et (II-29), il vient :

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta \rho}$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (II-30), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange [10].

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (II-31)$$

Où la quantité μ est appelée « potentiel chimique » du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

II-7-3 Méthodologie de Kohn -Sham :

Kohn et Sham propose une approche qui constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique.

1. Le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interactions et de même densité $\rho(\vec{r})$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction inter électronique comme des correction aux autres termes.
2. Des orbitales mono particule sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans la cadre de la théorie de Tomas –Fermis [2, 8].

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique $T[\rho]$ et une composante d'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$. Cette dernière peut, comme il l'a déjà été dit, elle-même se scinder en une partie classique (la répulsion coulombienne), et une partie d'origine quantique. Thomas et Fermi avaient proposé une approximation de $T[\rho]$, mais celle-ci, comme il l'a été dit, s'est révélée être insuffisante pour décrire de manière satisfaisante l'énergie cinétique des systèmes électroniques. Kohn et Sham ont proposé en 1965 de calculer une énergie cinétique approchée $T_s[\rho]$ en introduisant les orbitales. Des orbitales mono particule sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans la cadre de la théorie de Tomas – Fermis.

Cette méthode, plus indirecte, est donc basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique ; une faible correction étant apportée dans un second temps. La formulation exacte de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle$$

Où ψ_i les sont les spin orbitales naturelles du système et n_i est leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition $0 \leq n_i \leq 1$ et selon la théorie de Hohenberg-Kohn, l'énergie cinétique T est une fonctionnelle de la densité électronique totale donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(r, s)|^2$$

Pour un système où les électrons sont sujets à des interactions, il y a néanmoins un nombre infini de termes dans les expressions de T et de $\rho(\vec{r})$.

Ces équations correspondent en fait au cas où $n_i = 1$ pour N orbitales, et $n_i = 0$ pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminantes décrivant un système à N électrons sans interactions. Afin d'avoir une unique décomposition en termes d'orbitales conduisant à une seule valeur exacte pour $T_s[\rho]$, Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression

$$T_s = \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad \text{Pour les } N \text{ orbitales}$$

La quantité $T[\rho] - T_s[\rho]$ étant cependant faible.

A priori $T_s[\rho]$ n'est pas l'énergie cinétique du système étudié ; Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié. Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle $F[\rho]$ de la manière suivante :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{xc}[\rho]$$

Où $J[\rho]$ représente la partie classique (la répulsion coulombienne),

$$\text{Avec : } V_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

La quantité $V_{xc}[\rho]$ est appelée « énergie d'échange-corrélation », L'équation (II-31) devient alors :

$$\mu = V_{eff} + \frac{T_s[\rho]}{\delta\rho(r)}$$

Avec le potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta\rho} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{xc} \quad (\text{II-32})$$

Où $V_{xc}[\rho]$ est le potentiel d'échange- corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$ par rapport à $\rho(\vec{r})$. L'équation (II-32) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non -interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $v_{\text{eff}}(r)$.

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{II-33})$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad (\text{II-34})$$

Pratiquement, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $v_{\text{eff}}(r)$. En injectant $v_{\text{eff}}(r)$ dans l'expression (I-33) on obtient une nouvelle densité électronique (I-34) (. La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus. *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (*i.e.* correspondant au critère de convergence fixé).

Le coût de la résolution des équations de Kohn-Sham est formellement en $(M)^3$ et cette caractéristique implique que la DFT est beaucoup plus appropriée pour le traitement des systèmes étendus (molécules de taille importante, solides) comparativement au formalisme Hartree-Fock dont le coût est exponentiel vis-à-vis du nombre d'électrons.

II-7-4 Cycle auto cohérent :

- Commencer par une densité d'essai pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques.
- 2 Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange- corrélation.
- Calculer la matrice KS.

- Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
- Calculer la nouvelle densité.
- Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourner à l'étape 1.
- Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
- Calculer les propriétés ; fines du calcul. [2].

On peut présenter ce cycle par le schéma suivant :

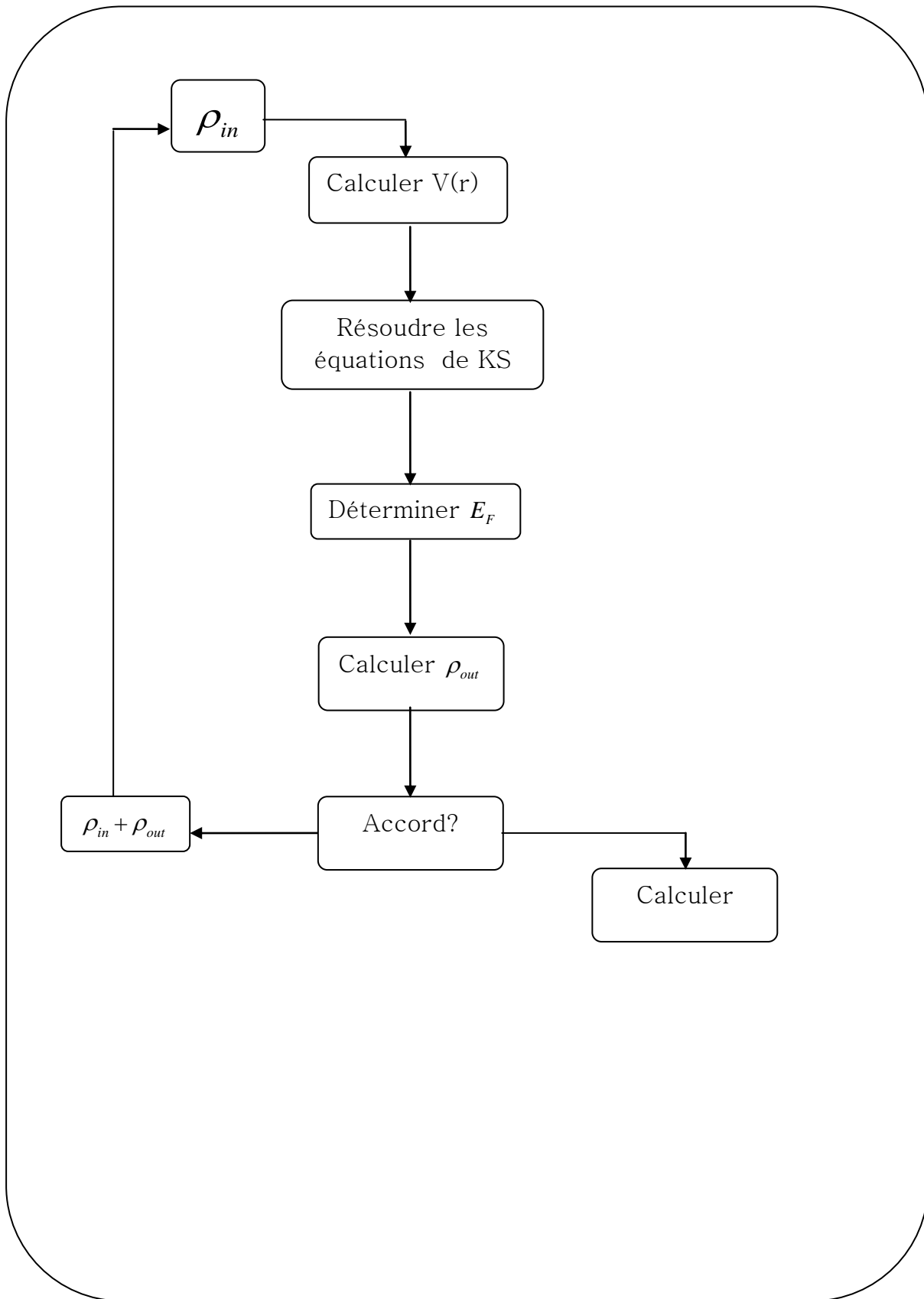


Figure II.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II-8 Approximation Locale de la Densité (LDA) :

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante.

Dans l'approximation de la densité locale (Locale Densité Approximation) ,il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme .en d'autre terme , cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes [3,6] :

- Les effets d'échange- corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- La densité $\rho(r)$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

On peut dès lors définir l'énergie d'échange -corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (\text{II-35})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange - corrélation.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange -corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$$

On peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac comme approximation de ε_x :

$$E_x^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-36})$$

$$\text{Où } \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (\text{II-37})$$

$$\text{Avec } C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Densité Approximation).

II-8-1 Introduction du spin :

La généralisation de la LDA au cas une polarisation des spins est prise conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique. Nous nous attardons quelques là-dessus d'en expliquer les implications .introduire le spin consiste à considérer deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice des densités et à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et la corrélation $v_{xc}^\alpha(r)$, avec $\alpha = \uparrow$ ou \downarrow .

Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. ε_{xc} Est maintenant fonction de deux spins pour laquelle existent différents schémas de paramétration comme on le verra loin $\varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r))$ ainsi définit -on l'approximation de LSDA à l'énergie d'échange et de corrélation de la manière suivante [9]. :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)) \rho(r) d^3r \quad (\text{II-38})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électron homogène .l'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$\begin{aligned} [-\nabla^2 + v_{\text{eff}}^\uparrow(r) - \varepsilon_i^\uparrow] \psi_i &= 0 \\ [-\nabla^2 + v_{\text{eff}}^\downarrow(r) - \varepsilon_i^\downarrow] \psi_i &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II-39})$$

Dans l'expression (II-39), le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution « échange -corrélation » on écrit alors $v_{\text{eff}}^{\uparrow, \downarrow}(r)$:

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}^\uparrow(r) &= v_{\text{ext}}(r) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho^\uparrow r} \\ v_{\text{eff}}^\downarrow(r) &= v_{\text{ext}}(r) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho^\downarrow r} \end{aligned} \quad (\text{II-40})$$

Enfin le nombre d'électrons de valence Z_v et le moment magnétique m sont donnés par :

$$\begin{aligned} Z_V &= n(\uparrow) + n(\downarrow) \\ m &= n(\uparrow) - n(\downarrow) \end{aligned}$$

Clairement on a un moment non nul si $n(\uparrow) \neq n(\downarrow)$

II-8-2 Implications de la LSDA :

Les sont importantes pour la description des systèmes dans un champ magnétique externe ; on ajoute alors un terme de la forme $\sum_i B(r_i) \cdot \sigma_i$ (Best le champ magnétique, couple au spin σ) à l'hamiltonien .Ceci permet permet par exemple d'accéder à la susceptibilité. Même en en l'absence de champ magnétique, la description du système dans la LSDA est plus complète car les électrons de spins différents ont un degré de liberté de plus dans la distribution spatiale comme dans les méthodes de type « Unrestricted Hartree-Fock » .si une différence $n(\uparrow) - n(\downarrow) \neq 0$ en résulte, on peut décrire les phénomène lies à l'apparition spontanée de moment magnétique comme le moment spin -only, le champ hyperfine de au terme contact de Fermi, etc.

Donc la formulation de l'énergie d'échange par particule conduit à l'expression, pour un gaz spin- polarisé ,telle qu'exprime dans l'équation (II-39) pour un gaz d'électron non spin - polarisé.

$$\varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) = \varepsilon_x(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) + \varepsilon_c(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (\text{II-42})$$

Si en va utilise l'expression (II-37) on trouve :

$$E_x^{LSDA}[\rho(r)] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_\downarrow^{4/3}(\vec{r}) + \rho_\uparrow^{4/3}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II-43})$$

Et est l'énergie d'échange- corrélation de LSDA devient

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(r)] = -2^{1/3} C_x [\rho_\downarrow^{1/3}(\vec{r}) + \rho_\uparrow^{1/3}(\vec{r})] \quad (\text{II-44})$$

Ou encore : $\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(r)] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} [(1+\zeta)^{3/4} + (1-\zeta)^{3/4}]$

Avec $\zeta = \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow}$ représente la polarisation de spin (différence normalisée entre ρ^\uparrow et ρ^\downarrow).

Le traitement de l'énergie d'échange -corrélation à partir de la LDA fonctionne relativement bien le cas des métaux pour lesquelles la densité est fortement uniforme mais également pour des cas plus inattendue comme les matériaux caractérisée par des liaisons iono-covalentes ou comportant des métaux de transition .en revanche, elle échoue dans les système caractérisé par des densités électronique variant fortement vis à vis de \vec{r} tels que ceux impliquant des électrons f. appliquée à l'étude de molécules ou matériaux appropriés, la fonctionnelle LDA fournit généralement des accords satisfaisants avec l'expression concernant les propriétés structurale et vibrationnelle , les moment dipolaires les modules d'élasticité et la stabilité des phases (de structure similaires.), Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que énergies de liaison etc[10,11].

II-8-3 L'approximation LSDA+U :

Une tentative pour améliorer les résultats é été proposée par la correction dite LSDA+U. U est un paramètre de répulsion électrostatique proposé comme une correction pour rendre compte du caractère isolant des oxydes TO et ATO³. L'idée fondamentale consiste à rapproche le système magnétique itinérant d'un système plus localisé en considérant les électrons « d » (3d) comme plutôt localisés donc que les corrélations électroniques sont trop importantes pour être traitées dans le cadre strict de la LSDA. Un terme supplémentaire au potentiel LSDA pour chacune des 5 orbitales est ajouté en utilisant un paramètre ajustable, l'interaction de Coulomb U, afin d'obtenir le bon gap. Il existe deux possibilités pour ce faire [16,12]. :

❖ Traites tous les électrons d d'une manière similaire en ce sens qu'ils sont tous localisés et influence par l'interaction de Coulomb avec un écrantage des autres électrons non-d.

❖ Traiter les électrons t_{2g} comme localisés et ceux e_g comme itinérant. Ainsi les électrons e_g contribuent aussi à l'écrantage.

II-9 Approximation des gradients généralisés (GGA):

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange- corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale. Grâce à cette modification, la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électron. En revanche, les fonctionnelles GGA ne peuvent pas être considérées comme des méthodes non locales étant donné, \vec{r} et non d'un volume d'espace comme c'est le cas par exemple de l'énergie d'échange d'Hartree-Fock. Cette propriété non locale ne sera atteinte que par d'autres catégories de fonctionnelles.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) dr \quad (\text{II-45})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange -corrélation par l'électron dans un système en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'erreur relative commise au niveau du calcul d'énergies d'atomisation est abaissé à 3-7% lorsqu'une fonctionnelle de type GGA tendis qu'une fonctionnelle LDA conduit à des surestimations de l'ordre de 20-30%. Les fonctionnelles GGA tendent à améliorer les énergies totales, les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes et à allonger et assouplir les liaisons. Ce dernier effet corrige frottement le résultat obtenu au niveau LDA. Les fonctionnelles de types GGA fournissent également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticités et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale. En revanche, en raison de son caractère

local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, liées à des corrélations de longue portée [4,8,18].

II-10 Ondes Planes Augmentées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave "APW"), élaborée par Slater.

Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions, une base de fonctions d'onde optimale est choisie [7,10].

II-10-1 Méthode APW :

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater que [19]. :

- ◆ À proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; Ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique ;
- ◆ Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses. Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions :
- ◆ Des sphères appelées « Muffin-Tin » englobant les atomes
- ◆ Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure II.2) dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :
- ◆ Des ondes planes pour la région interstitielle (région II) Soit :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & \text{pour : } r > R_{\alpha} \quad (\text{i.e. } \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{pour : } r < R_{\alpha} \quad (\text{i.e. } \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (\text{II-56})$$

Où R_{α} représente le rayon de la sphère MT,

Ω le volume de la cellule,

$C_{\vec{G}}$ et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

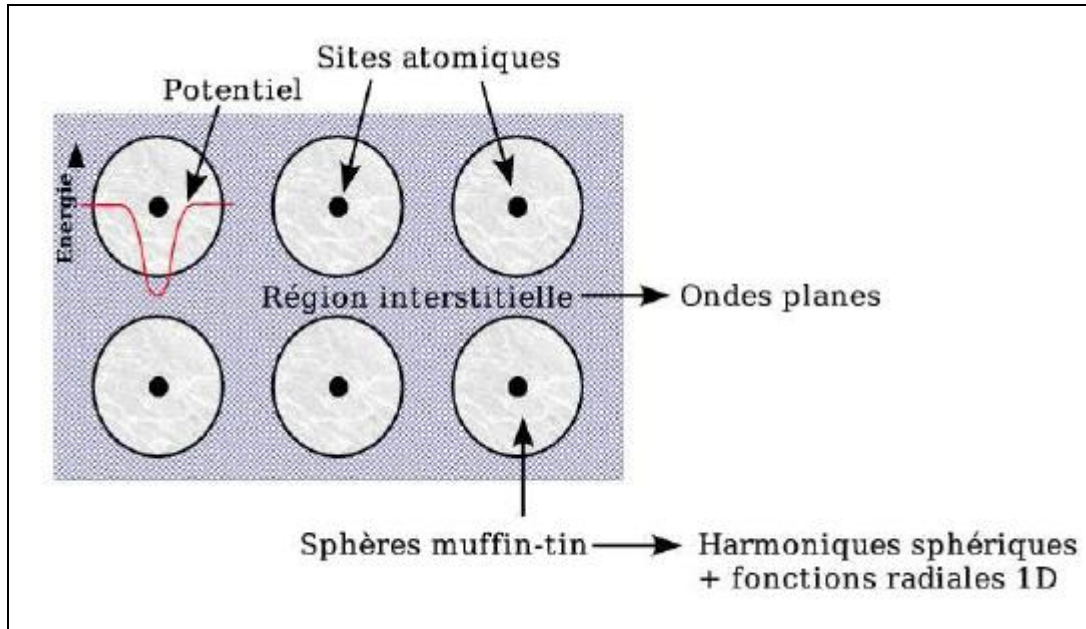


Figure II.2 : Organisation de la cellule primitive APW. Les sphères muffin-tin autour des centres atomiques ainsi que la région interstitielle apparaissent.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-57})$$

$V(r)$ représente le potentiel « Muffin-Tin » et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-57) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) rU_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-58})$$

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-58) 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 face centrées, et de moins en moins satisfaisantes avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\vec{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients $C_{\vec{G}}$ des ondes planes existantes dans les région interstitielles. Ainsi après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} j_l(K + g | R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-59})$$

De ce fait, les coefficients A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients $C_{\vec{G}}$ et les paramètres E_l qui constituent les coefficients variationnels dans cette méthode. Les fonctions individuelles, étiquettes par \vec{K} , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « muffin-tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented plane waves).

Ce formalisme fournit une description relativement satisfaisante pour une empli ment compact de structure cubique a faces centrées ou pour un hexagonal compact. Il reste raisonnable pour les symétries cubique centres (e.g. structure CsCl) et les matériaux relies à ce type structural .En revanche, ce model devient beaucoup mois fiable a mesure que la symétrie et la coordination diminuent. En outre, les fonctions APW constituent les solutions de l'équation de Schrodinger mais uniquement pour l'énergie E_l .il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre copte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bonde d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice \vec{K} .cela signe fie que les bandes d'énergie (pour un point K donné) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire se traite le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie [17].

II-10-2 Méthode FP- LAPW :

La procédure LAPW est une approche particulière dans la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron dans la théorie fonctionnelle de la densité locale LDA. Elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones: la première est sphères Muffin tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base LAPW comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentées dans les sphères. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $U_l(\vec{r})Y_{l,m}(\vec{r})$, et de leurs dérivées, $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{l,m}(\vec{r})$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions $U_l(\vec{r})$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(\vec{r})Y_{l,m}(\vec{r})$ doit satisfaire la condition suivante [18]. :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-60})$$

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

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & \text{pour : } r > R_{\alpha} \quad (\text{i.e. } \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} [A_{lm}U_l(\vec{r}) + B_{lm}\dot{U}_l(\vec{r})]Y_{lm}(\vec{r}) & \text{pour : } r < R_{\alpha} \quad (\text{i.e. } \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (\text{II-61})$$

Où $B_{l,m}$ sont les coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(\vec{r})$ et sont de même nature que les coefficients $A_{l,m}$. Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW.

En effet, si diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de $U_l(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})$ reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin -Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

L'efficacité du calcul réalisé à partir de la base LAPW dépend, comme pour de nombreuses autres méthodes de calcul de structure de bandes électroniques, du nombre de fonctions de base utilisées. Dans cette méthode, le nombre de fonctions de base est déterminé par la forme de la densité électronique (ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomiques. Pour un matériau d'empilement compact typique, avec des tailles relativement similaires des sphères atomiques, environ 50 fonctions de base par atome sont nécessaires. Tant que les sphères possèdent un comportement similaire (comme dans le cas d'un métal considéré en volume), la nature non locale de la base d'ondes planes est capable de fournir suffisamment de flexibilité variationnelle à travers le système. Si certains sphères atomiques requièrent une liberté variationnelle supplémentaire (dans le cas d'une molécule adsorbée sur une surface de métal caractérisée par des distances inter atomiques courtes), le nombre de fonctions de base employées dans le système global doit être augmenté puisque les ondes planes ne peuvent pas être ciblées sur des atomes spécifiques. Ce problème peut s'amplifier lorsque le système considéré est caractérisé par certaines distances interatomiques élevées tandis que d'autres distances de liaison appartenant à des régions différentes du système sont courtes, comme cela peut être le cas notamment dans l'étude des réactions chimiques sur une surface. Dans de tels systèmes, l'utilisation de jeux de bases locales semble plus appropriée. En effet, la méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes [1,2,7].

II-11 Code Wien-2k :

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs. Il a été appliqué avec succès à de grands problèmes tel que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs

à la haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétique, et même les molécules. Wien-2k, consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par Shell Script, l'usage des différents programmes est utilisé dans la Figure II.3

L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui génèrent [19] :

- **NN** : un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** : un programme qui génère les densité atomique et détermine comme les différentes orbitales sont traités dans le calcul de la structure de bande, comme des états du c÷ur avec ou sans orbitales locales.
- **SYMMETRY** : il génère les opérations de symétrie du group spatial détermine le group ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **KGEN** : il génère une K-maille dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : il génère une densité de départ pour le cycle SCF par superposition des densités atomique générées dans LSTART Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à se que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :
 1. **LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.
 2. **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
 3. **LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
 4. **LCORE** : Calcul les états du c÷ur et les densités.
 5. **MIXER** : Mélange la densité d'entré et de sortie.

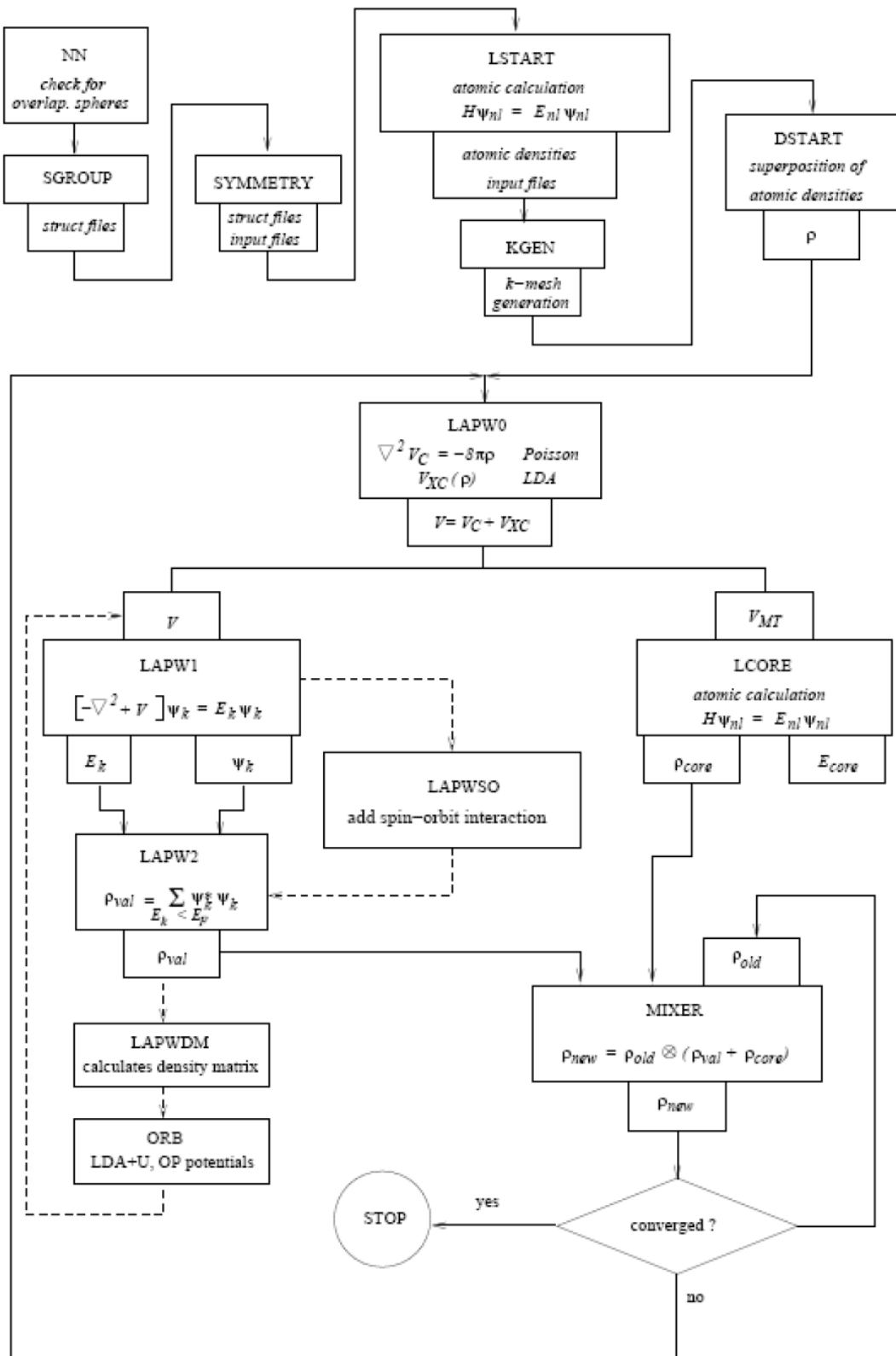


Figure II.3 Organigramme du code Wien-2k

Bibliographie (Chapitre II)

- [1] W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).
- [2] Wolfram K., “ Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory ”, Wiley-VCH, 306 pages, (2001).
- [3] Martin R. M. “Electronic Structure Basic Theory and Particul Methods,Cambridge”, 642 pages. (2004).
- [4] Cottenier S. “Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods a step-by-step introduction”, polycope, 77 pages. (2004),
- [5] W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).
- [6] W. Kohn, L.J Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ”, Physical Review, vol. 140, no. 4A, A1133–A1138, (1965)
- [7] Klaus Capelle,“ A Bird’s-Eye View of Density-Functional Theory”, Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 4A, December, (2006)
- [8] R. O. Jones,“ Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future”, Reviews of Modern Physics, volume 87, (2015)
- [9] G. Ortiz et P. Ballone, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems.” Physical Review B, vol. 50, no. 3, (1994)
- [10] R.G , Parr , W.Yang,“ Density-Functional Theory of Atoms and Molecules”. Oxford University Press, New York ,1989
- [11] R.M. Martin,“ Basic Theory and Practical Methods”, Electronic Structure, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., (2004).
- [12] Marx D. et Hutter J., Ab initio molecular dynamics : Theory and Implementation, polycope, John von Neumann Institute for Computing, 150 pages. (2001).
- [13] Nicolas Onofrio. “Modélisation de l’interaction d’échange par théorie de la fonctionnelle de la densité couplée au formalisme de la symétrie brisée Application aux dimères de cuivre”. Thèse. Université Grenoble Alpes, (2011)
- [14] M.Yoosefian, Z.Ansarinik, N. Etminan, “Density functional theory computational study on solvent effect, molecular conformations, energies and intramolecular

- hydrogen bond strength in different possible nano-conformers of acetaminophen, *Journal of molecular liquids*". Elsevier Science , Vol 213, 2016, 115-121. (pages 115-121) ,(2016)
- [15] Gunnarsson, B.I. Lundqvist, "Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism ", *Phys. Rev. B* 13, Issue 10, (1976)
- [16] A. Dal Corso, A. Pasquarello, et al., "Generalized gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids," *Physical Review B*, vol. 53, no. 3, (1996).
- [17] J. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 7, (1997).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, P.Sorantin, S.B Trickey, " Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems", *Computer Physics Communications* 59: 399–415, (1990).
- [19] Blaha P., Schwarz K., et al., " Wien2k, An augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", *Vienna University of Technology*, 191 pages. (2001).

Chapitre III

III-1 Détails des calculs :

Dans notre étude nous avons employé les approches du premier principe telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) « DFT » [1, 2] et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) « FP-LAPW » [3] introduites dans le code WIEN2k [4] pour prédire les propriétés structurales, électroniques, demi-métalliques et magnétiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ à base du semiconducteur à large bande interdite CaO substitué au titane aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 . Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé de Wu-Cohen (GGA-WC) [5] pour calculer les paramètres structuraux, tandis que les structures électroniques et propriétés magnétiques ont été déterminées par le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) combiné au potentiel de corrélation de la densité locale [6, 7].

Nous avons choisi les moyens des rayons des sphères Muffin-tin des atomes Ca, Ti et O de telle façon que les sphères de Muffin-tin ne se chevauchent pas. Nous avons étendu les fonctions de base autour des sites atomiques, et les potentiels ont été représentés en combinaison d'harmoniques sphériques, c'est-à-dire avec un cutoff $l_{\max} = 10$ pour les sphères atomiques, et en série de Fourier dans la région interstitielle, ils ont été étendus en ondes planes avec un cutoff $R_{\text{MT}} k_{\max} = 8$, où R_{MT} est le rayon moyen de la sphère Muffin-tin [3]. Les états des énergies relativement élevées ont été traités comme des états de valence tels que les états de calcium (^{20}Ca): $4s^2$, de titane (^{22}Ti): $4s^2 3d^2$ et de l'oxygène (^{22}O): $2s^2 2p^4$.

Le maillage de Monkhorst et Pack [8] a été utilisé pour l'intégration sur les points k spéciaux de la zone de Brillouin. Nous avons utilisé le maillage de $(4 \times 4 \times 4)$ points k pour les composés CaO, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$,

de $(4 \times 4 \times 3)$ points k pour le $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ et de $(4 \times 4 \times 2)$ points k pour le $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$. Le calcul du cycle self-consistant a été effectué afin d'obtenir la convergence de chaque énergie par la répétition de l'exécution du cycle d'itération jusqu'à la converge vers une valeur inférieure à 1 mRyd.

Les énergies totales en fonction des volumes ont été ajustées par l'équation de Murnaghan [9] donnée par la relation (III.1) afin de calculer les paramètres structuraux des composés CaO , $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .

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

Les constantes des réseaux de ces composés sont calculées en utilisant des minimums de ces courbes, tandis que les modules de compressibilité (B) ont été déterminés à partir de l'expression suivante :

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

Les dérivées des modules de compressibilité (B') sont déterminées en utilisant la relation suivante :

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

III-2 Propriétés structurales des composés CaO et $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 :

III-2.1 Présentation des structures des super-cellules:

L'oxyde de calcium CaO appartient à la famille des semiconducteurs de type II-VI, il cristallise dans la structure Rocksalt NaCl (B1) avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ No. 225, où l'atome de calcium (Ca) occupe la position $(0, 0, 0)$ et l'oxygène (O) au site $(0.5, 0.5, 0.5)$. Les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux

concentrations ($x = 0,125$) et ($x = 0,25, 0,5$ et $0,75$) sont générés respectivement en utilisant les super-cellules de 16 et 8 atomes.

La super-maille Ca_7TiO_8 ($1 \times 1 \times 2$) de 16 atomes est créée à partir de la structure Ca_8O_8 en substituant un site cationique Ca par l'impureté de titane (Ti). Nous obtenons la structure tétragonale $\text{Ca}_{0,875}\text{Ti}_{0,125}\text{O}$ avec une concentration $x = 0.125$ et un groupe d'espace de $P4/mmm$ No. 123. La super-mailles Ca_3TiO_4 ($1 \times 1 \times 1$), $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($1 \times 1 \times 1$) et CaTi_3O_4 ($1 \times 1 \times 1$) de 8 atomes sont obtenues en substituant respectivement des sites cationiques Ca par une, deux et trois impuretés de Ti. On obtient les structures cubiques de $\text{Ca}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}$ pour $x = 0.25$ et $\text{Ca}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}$ pour $x = 0.75$ avec le groupe d'espace de $Pm\bar{3}m$ No. 221, et la structure tétragonale de $\text{Ca}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}$ pour $x = 0.5$ avec le groupe d'espace de $P4/mmm$ No. 123. Les prototypes des super-cellules des composés $\text{Ca}_{0,875}\text{Ti}_{0,125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}$ et $\text{Ca}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}$ sont représentés par la Figure III.1.

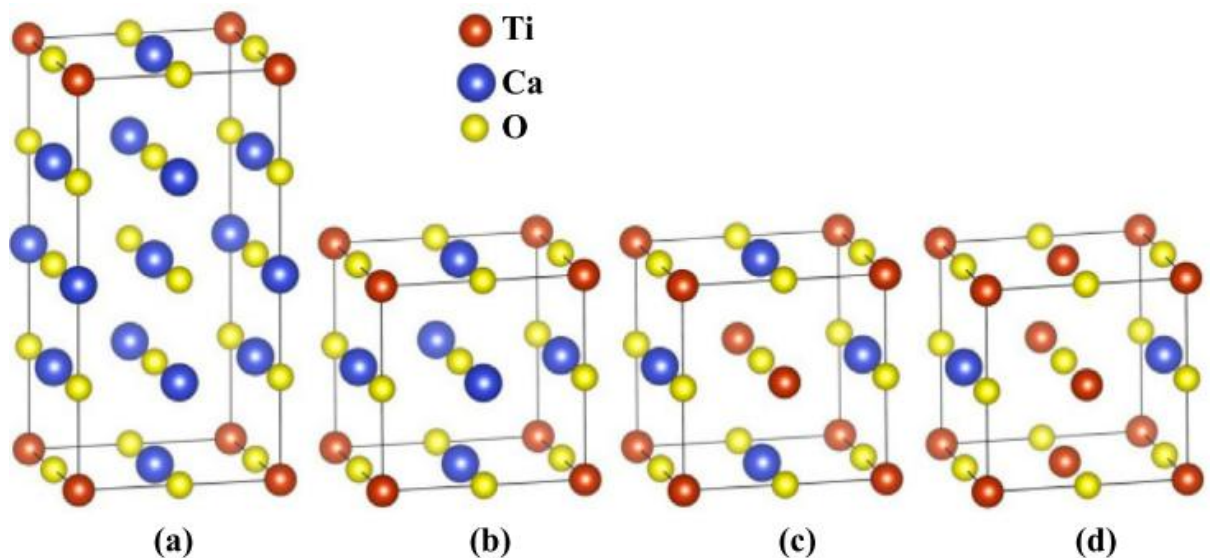


Figure III.1 : Structures cristallines des super-cellules des composés CaO et $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$. **(a)** $\text{Ca}_{0,875}\text{Ti}_{0,125}\text{O}$, **(b)** $\text{Ca}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}$, **(c)** $\text{Ca}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}$ et **(d)** $\text{Ca}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}$.

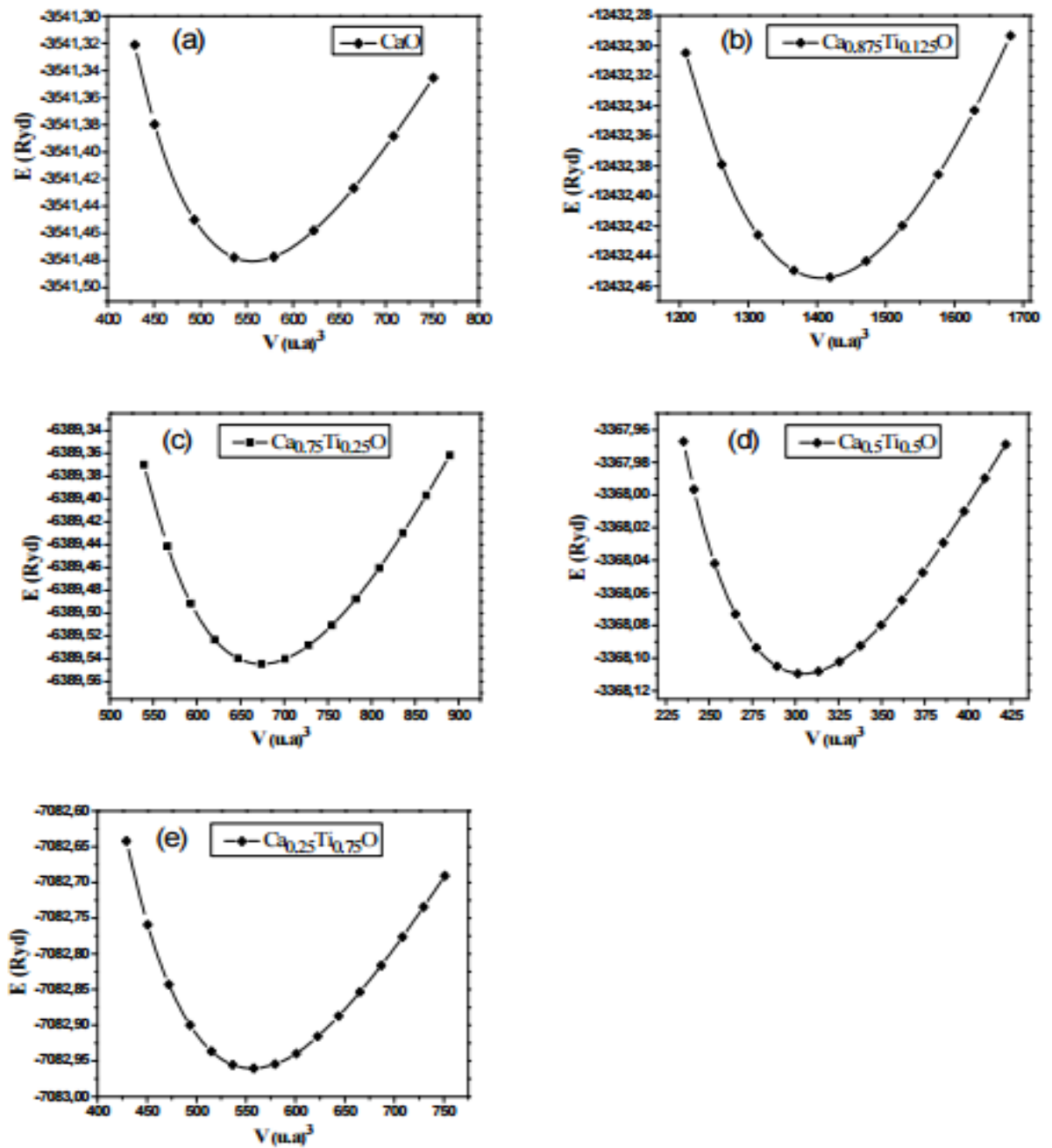


Figure III.2 : Les variations des énergies totales en fonction des volumes des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$. **(a)** CaO , **(b)** $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, **(c)** $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, **(d)** $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ et **(e)** $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$.

III.2.2 Paramètres structuraux :

Les paramètres structuraux sont déterminés en ajustant les variations des énergies en fonction des volumes d'équilibre en utilisant l'équation d'état empirique de Murnaghan [9]. Les variations des énergies totales en fonction des volumes des matériaux CaO, Ca_{1-x}Ti_xO aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 sont données par la Figures III.2.

Tableau III-1:

Résultats des paramètres structuraux tels que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et ses premières dérivées (B') de CaO et Ca_{1-x}Ti_xO aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	Méthode
Nos calculs				GGA-WC
CaO	4.775	115.23	4.36	
Ca _{0.875} Ti _{0.125} O	4.706	119.81	4.27	
Ca _{0.75} Ti _{0.25} O	4.640	125.22	4.39	
Ca _{0.5} Ti _{0.5} O	4.478	132.56	3.90	
Ca _{0.25} Ti _{0.75} O	4.311	166.41	4.30	
Autres calculs				
CaO				
	4.777 [10]	116 [10]		GGA-WC
	4.841 [10]	105 [10]		GGA-PBE
	4.843 [11]	107 [11]	4.2 [11]	GGA-PBE
	4.836 [12]	102.3 [12]	4.17 [12]	GGA-PBE
	4.734 [13]	119.54 [13]	4.23 [13]	LDA
	4.8105 [14]	115 [14]	4.1 [14]	Expérimentale

Nos calculs des propriétés structurales telles que les constantes des réseaux (a), les modules de compressibilités (B) et ses premières dérivées (B') de nos composés avec d'autres calculs théoriques [10-13] et expérimentaux [14] sont donnés par le Tableau III.1. Les résultats de la constante de réseau et le module de compressibilité du composé CaO sont proches des valeurs théoriques [10] calculées par GGA-WC [5] et semblent consistants avec les valeurs expérimentales [14]. Ces paramètres sont améliorés par rapport à ceux des références [10-12] et référence [13] calculées respectivement par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [15] et l'approximation de la densité locale (LDA) [16]. La meilleure performance de l'approximation GGA-WC pour l'optimisation des paramètres structuraux est due à son expansion d'ordre quatre du gradient de la fonction d'échange et corrélation [5, 17-19]. En outre, le Tableau III.1 montre que le paramètre de réseau diminue avec l'augmentation de la concentration (x) de l'impureté substituée de titane (Ti) à cause de la petite taille du rayon ionique de Ti par rapport au celui de Ca. Par conséquent, le composé dopé $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ devient plus dure en raison de l'augmentation du module de compressibilité en fonction de l'augmentation de la concentration de titane (Ti).

III.3 Propriétés électroniques et demi-métalliques des composés CaO et $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75

III.3.1 Structures de bandes

Les résultats des paramètres des réseaux trouvés par GGA-WC ont été utilisés pour déterminer les structures électroniques polarisées en spins telles que les structures de bandes et les densités d'états électroniques ainsi que les bandes interdites des composés étudiés. Les Figures III.3, III.4, III.5, III.6 et III.7 montrent les courbes des structures de bandes calculées avec

TB-mBJ [6, 7] respectivement pour CaO, Ca_{0.875}Ti_{0.125}O, Ca_{0.75}Ti_{0.25}O, Ca_{0.5}Ti_{0.5}O et Ca_{0.25}Ti_{0.75}O. La Figure III.1 révèle clairement que les directions de spins ont des structures de bandes identiques avec des bandes interdites, ce qui signifie que le CaO est semi-conducteur non magnétique. Ce matériau est caractérisé par un gap interdit de type indirect entre le maximum des bandes de valence et le minimum des bandes de conduction, qui sont situés aux points de haute symétrie X et Γ , respectivement. Pour la grande concentration $x = 0.75$, le niveau de Fermi est croisé par des bandes qui se chevauchent, conduisant à une nature métallique pour le composé Ca_{0.25}Ti_{0.75}O. Pour les autres composés Ca_{0.875}Ti_{0.125}O, Ca_{0.75}Ti_{0.25}O et Ca_{0.5}Ti_{0.5}O aux concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 , les spins minoritaires sont semiconducteurs, tandis que les spins majoritaires sont métalliques car les bandes 3d de Ti dominant le niveau de Fermi. Par conséquent, ces composés ont un caractère demi-métallique ferromagnétique.

Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques sont décrits par deux gaps (bandes interdites) importants; le premier est appelé le gap demi-métallique ferromagnétique localisé autour du niveau de Fermi entre le maximum des bandes de valence et le minimum des bandes de conduction, et le second est connu comme le gap demi-métallique, qui est défini comme la valeur absolue de l'énergie maximale de bande valence des spins majoritaires (minoritaires) ou le minimum entre l'énergie minimale des bandes de conduction des spins majoritaires (minoritaires) par rapport au niveau de Fermi [20, 21].

Le Tableau III.2 représente les résultats des valeurs des gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) et des gaps demi-métalliques (G_{DM}) des composés Ca_{1-x}Ti_xO aux concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 , et le gap indirect du CaO avec d'autres calculs théoriques [13, 22] et expérimentales [23].

A cause de la bonne performance du potentiel TB-mBJ pour le calcul des structures électroniques, le gap indirect calculé de 5.38 eV pour le CaO est en bon accord avec la valeur de 5.35 eV [48] trouvée par le même potentiel et il est meilleure que celui des résultats des références [13, 22] et la référence [22] calculés respectivement par les approximations GGA-PBE [15] et LDA [16]. Les spins minoritaires des composés $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ sont caractérisés par des gaps demi-métalliques ferromagnétiques directs (G_{DMF}) de 4.742, 5.049 et 4.019 eV situés au point de haute symétrie Γ . Cependant, le minimum de la bande de conduction des spins minoritaires se déplace vers des énergies plus basses près du niveau de Fermi à cause de l'élargissement des bandes 3d de Ti dans le gap à mesure que la concentration de Ti augmente. En raison de l'élargissement des bandes 3d de Ti dans le gap, le bas des bandes de conduction se chevauche avec le niveau de Fermi et donc le composé $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ pour la concentration $x = 0.75$ devient métallique.

Le gap demi-métallique (flip-gap) se produit entre le minimum des bandes de conduction et le niveau de Fermi, qui définit l'énergie la plus basse pour créer un électron dans la bande de conduction [19]. C'est une propriété importante pour les applications spintroniques qui caractérise les matériaux demi-métalliques [20, 21]. Les composés $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ possèdent des gaps demi-métalliques (G_{HM}) de 1.345, 1.134 et 0.094 eV, respectivement. Nous remarquons que gap demi-métallique diminue avec l'augmentation de la concentration de Ti car le minimum des bandes de conduction se déplace vers le niveau de Fermi. D'autre part, le $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$ pour la concentration $x = 0.125$ a un grand gap demi-métallique de 1.345 eV. Par conséquent, le matériau $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ dopé avec une faible concentration en Ti est un demi-métallique ferromagnétique parfait avec une

polarisation en spin de 100 % et il un candidat potentiel pour les applications en spintronique.

Tableau III.2 :

Les calculs du gap indirect ($E^{\Gamma X}$) de CaO et les gaps demi-métalliques ferromagnétiques (G_{DMF}) et demi-métalliques (G_{DM}) des spins minoritaires des composés $Ca_{1-x}Ti_xO$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Composé	G_{HMF} (eV)	G_{HM} (eV)	$E^{\Gamma X}$ (eV)	Méthode
Nos calculs				
CaO			5.38	TB-mBJ
$Ca_{0.875}Ti_{0.125}O$	4.742	1.345		TB-mBJ
$Ca_{0.75}Ti_{0.25}O$	5.049	1.134		TB-mBJ
$Ca_{0.5}Ti_{0.5}O$	4.019	0.094		TB-mBJ
Autres calculs				
CaO			3.658 [12]	GGA-PBE
			3.67 [22]	GGA-PBE
			3.49 [22]	LDA
			5.35 [22]	TB-mBJ
			7.00 [23]	Expérimentale

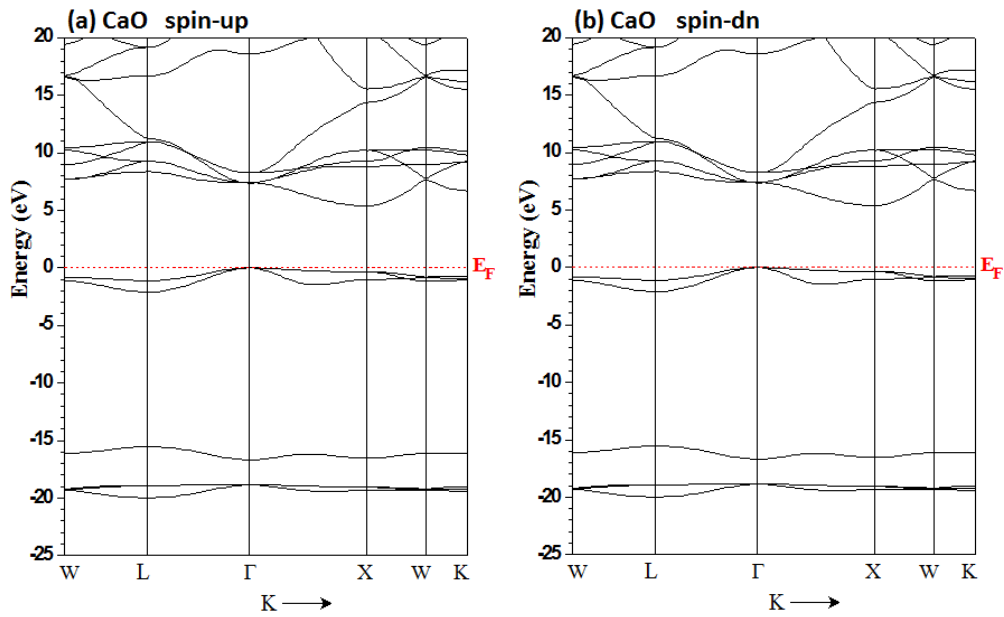


Figure III.3 : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) du composé CaO.

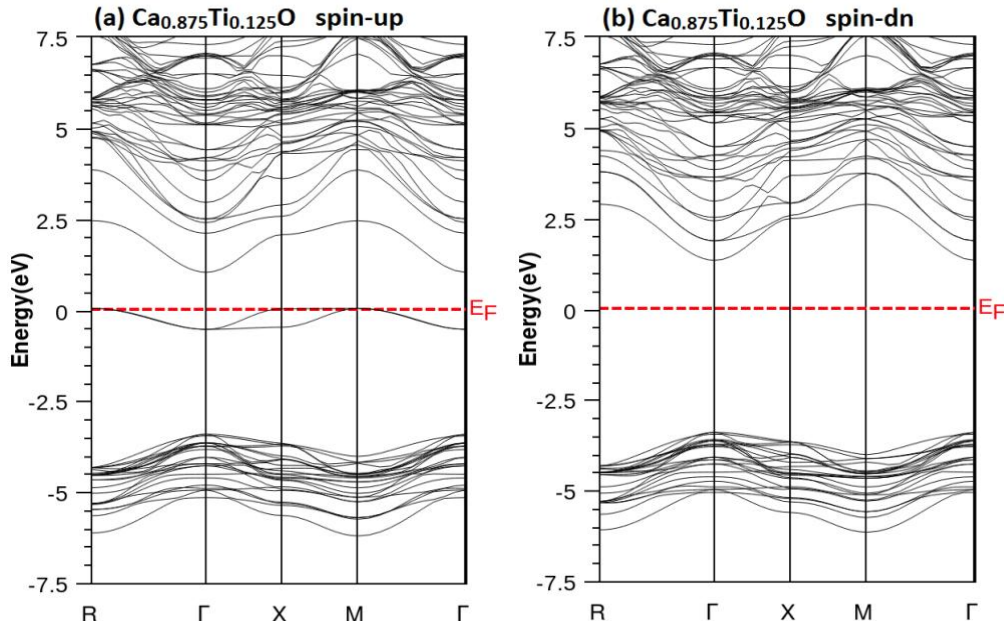


Figure III.4 : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) du composé $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$.

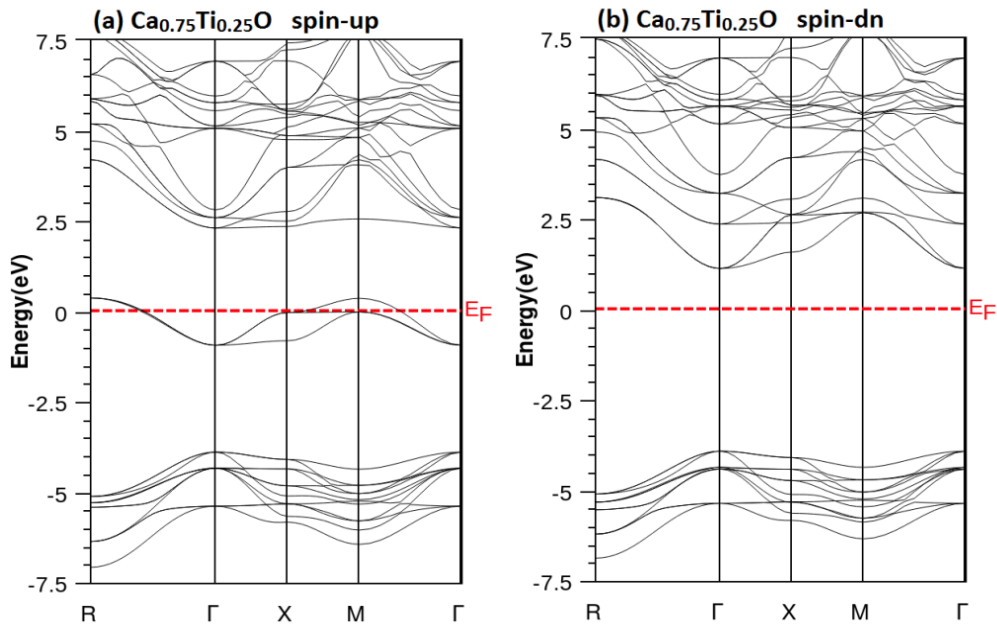


Figure III.5 : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$.

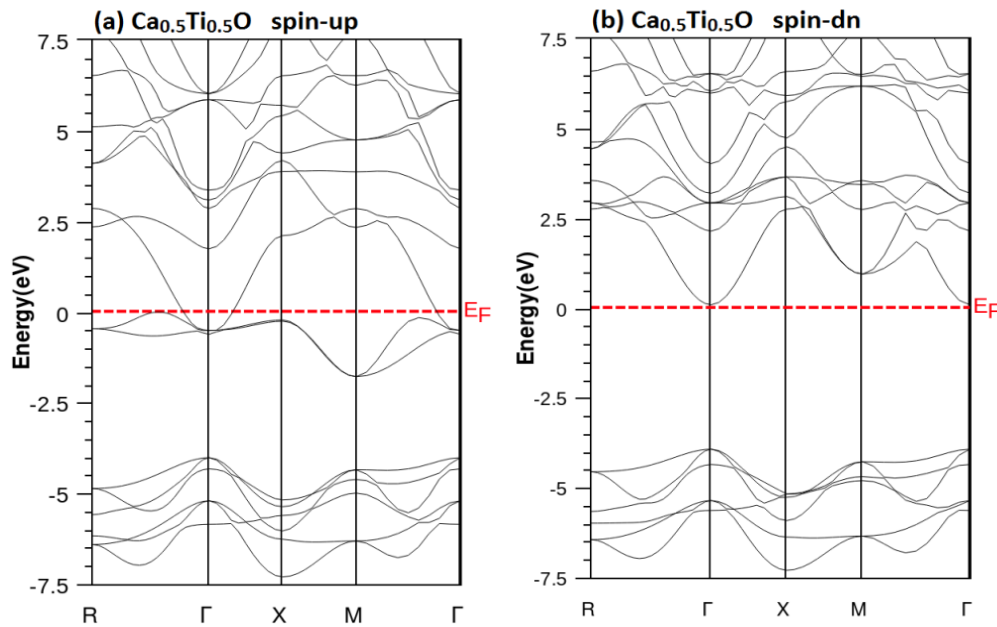


Figure III.6 : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$.

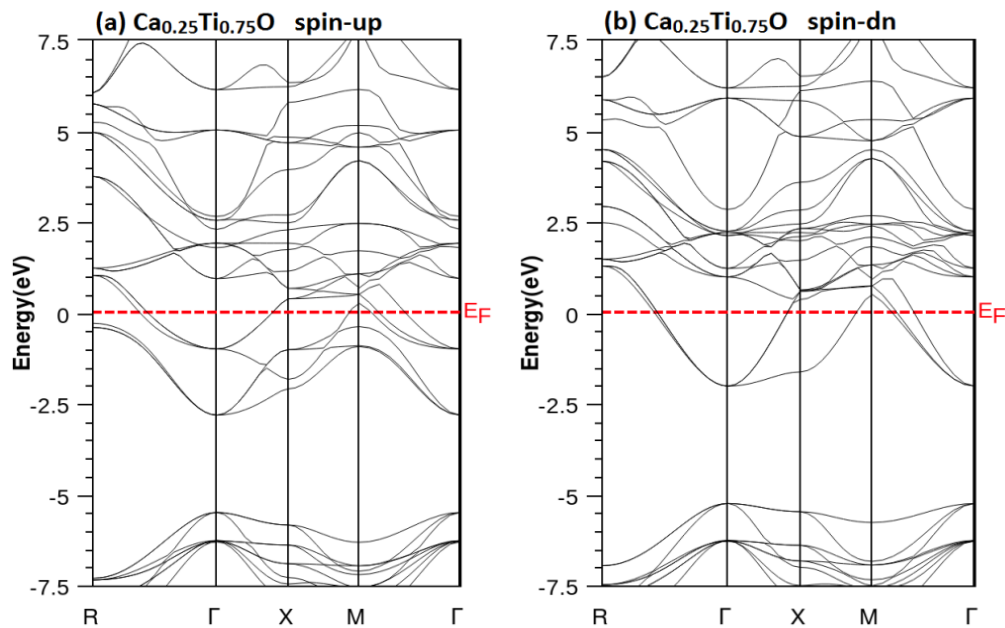


Figure III.7 : Les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) du composé $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$.

III.3.2 Densités d'états électroniques :

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles des composés $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ et $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ sont données par les Figures III.8, III.9, III.10 et III.11. Les courbes des DOS montrent que les matériaux $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ possèdent un caractère demi-métallique ferromagnétique, qui est décrit par la nature métallique des spins majoritaires et la caractéristique semiconductrice des spins minoritaires. La nature métallique des états des spins majoritaires résulte de la large hybridation p-d entre les états p de l'oxygène (O) et les états 3d de titane (Ti). A partir de la Figure III.11, nous constatons que le composé $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ à la concentration $x = 0.75$ est métallique car les DOS des états des spins majoritaires et minoritaires dominent le niveau de Fermi. Les DOS partielles des composés $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ montre que les états 3d de l'impureté Ti sont divisés en deux niveaux tels que le triplet

des états de basses énergies t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et le doublet des états de hautes énergies e_g (d_{x^2} and $d_{x^2-y^2}$) symétriques. Cela est dû au champ cristallin produit par l'environnement des ions d'oxygène (O). Nous remarquons que les états e_g se produisent au-dessus des états t_{2g} , qui signifie que l'atome de Ti est situé dans un environnement octaédrique [17, 24].

La nature métallique et le ferromagnétisme des matériaux dopés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ proviennent des électrons des états localisés des spins majoritaire des états 3d de Ti. Pour les spins minoritaires, les états liants de la bande de valence résultent principalement des DOS des états p de l'oxygène (O), tandis que les états 3d de Ti vides sont situés au bas des bandes de conduction. Par conséquent, la densité d'états est absente autour du niveau de Fermi et une bande interdite est formée entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la conduction. D'autre part, la polarisation en spin (P) d'un matériau demi-métallique est mesurée à partir des contributions des DOS totales des spins majoritaires $N \uparrow (E_F)$ et minoritaires $N \downarrow (E_F)$ au niveau de Fermi (E_F), qui est donnée par l'expression suivante [25]:

$$P = \frac{N \uparrow (E_F) - N \downarrow (E_F)}{N \uparrow (E_F) + N \downarrow (E_F)} \quad (1)$$

La polarisation en spin $P = 1$ égale à l'unité pour les concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 car les DOS totales des spins minoritaires égales zéro au niveau de Fermi. Par conséquent, les composés $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ sont des demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin de 100 %.

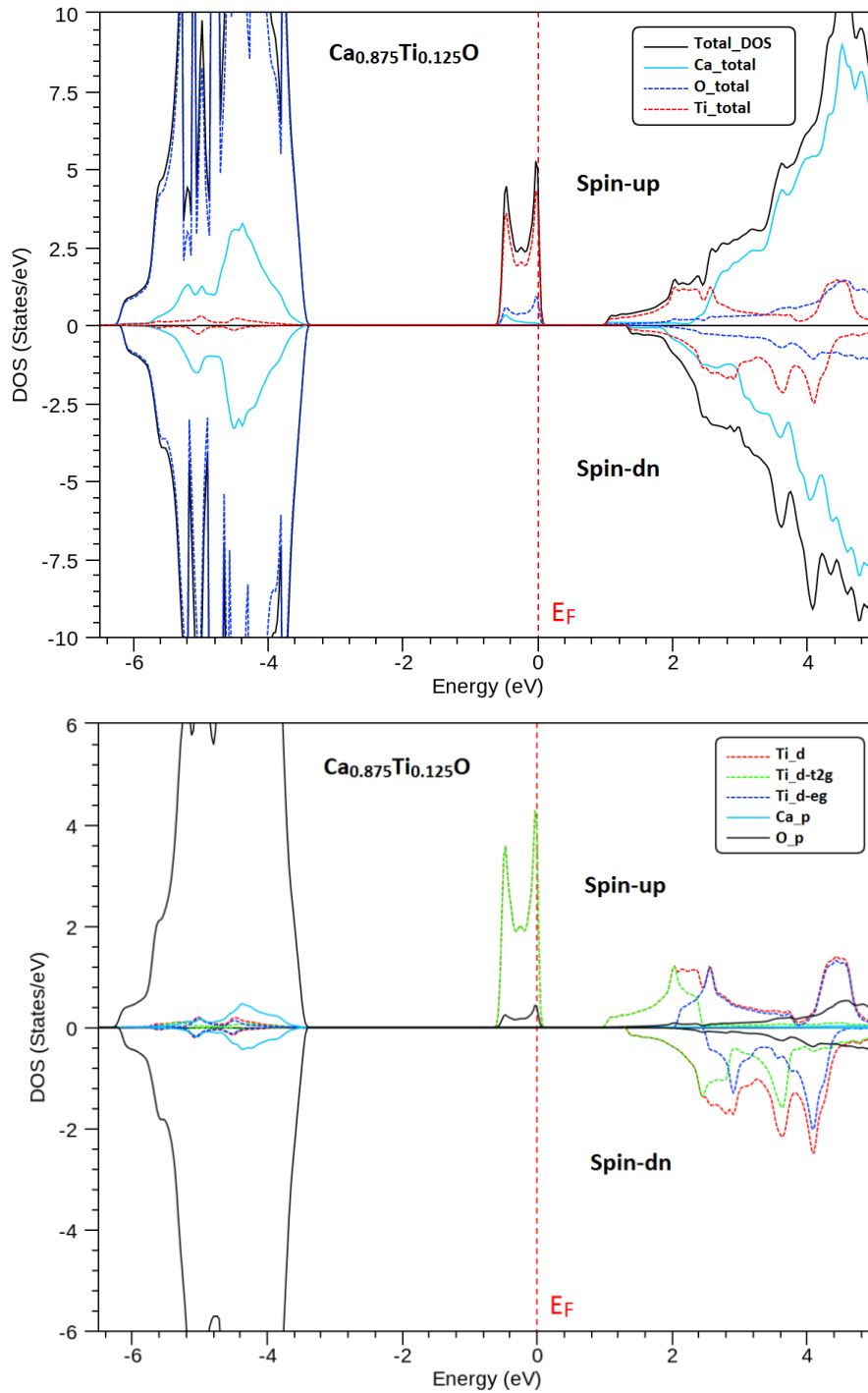


Figure III.8 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) du composé $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$.

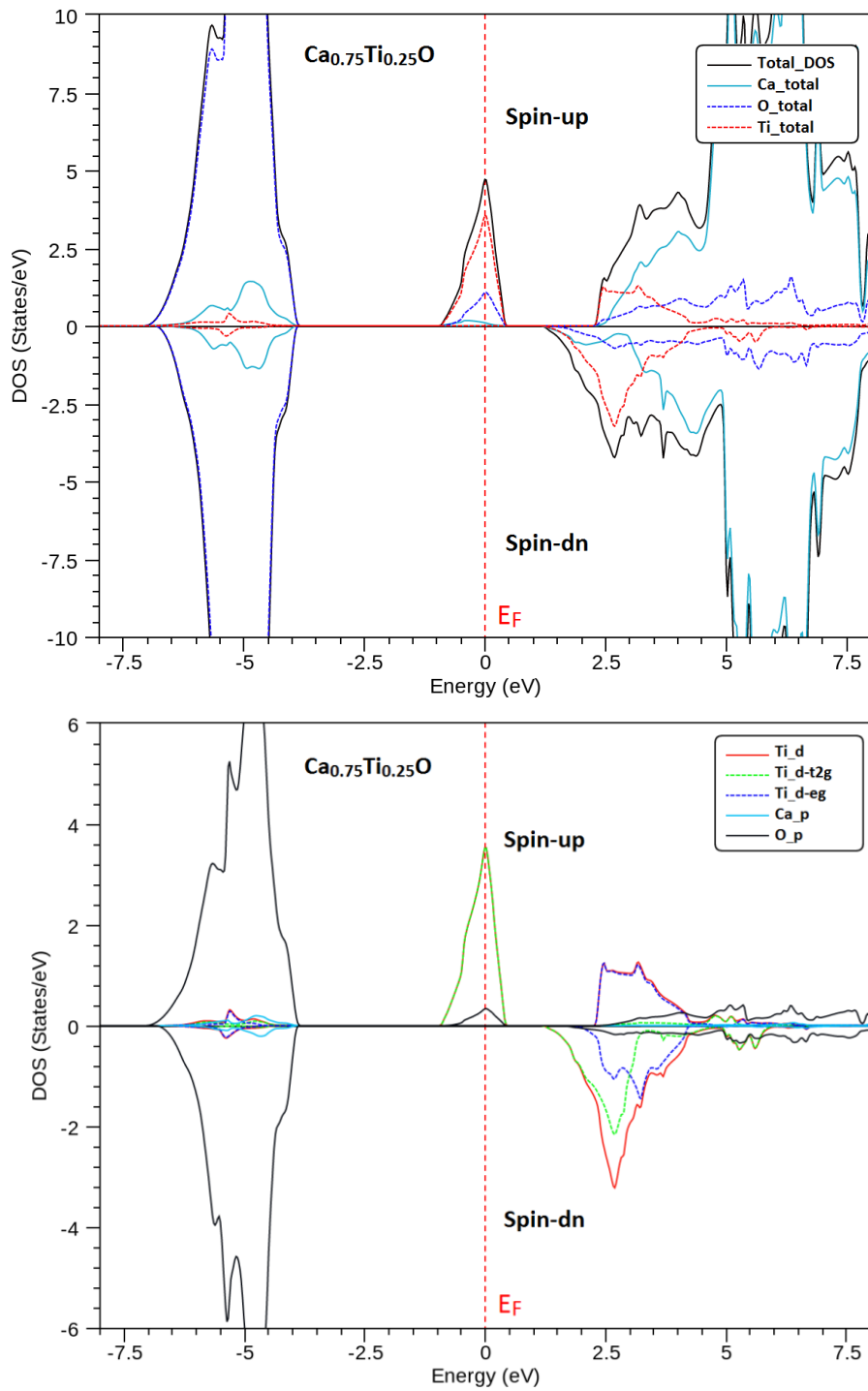


Figure III.9 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) du composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$.

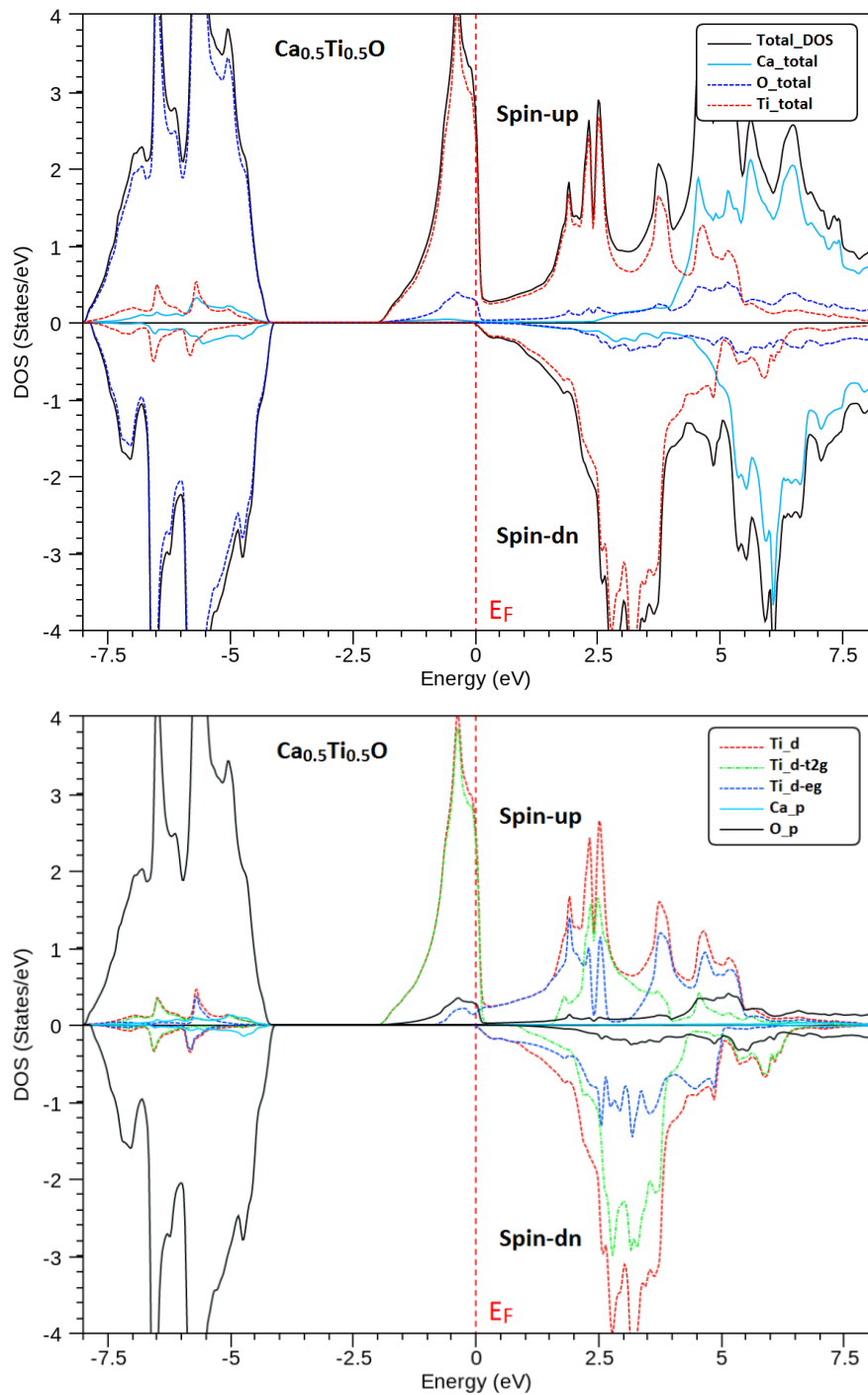


Figure III.10 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) du composé $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$.

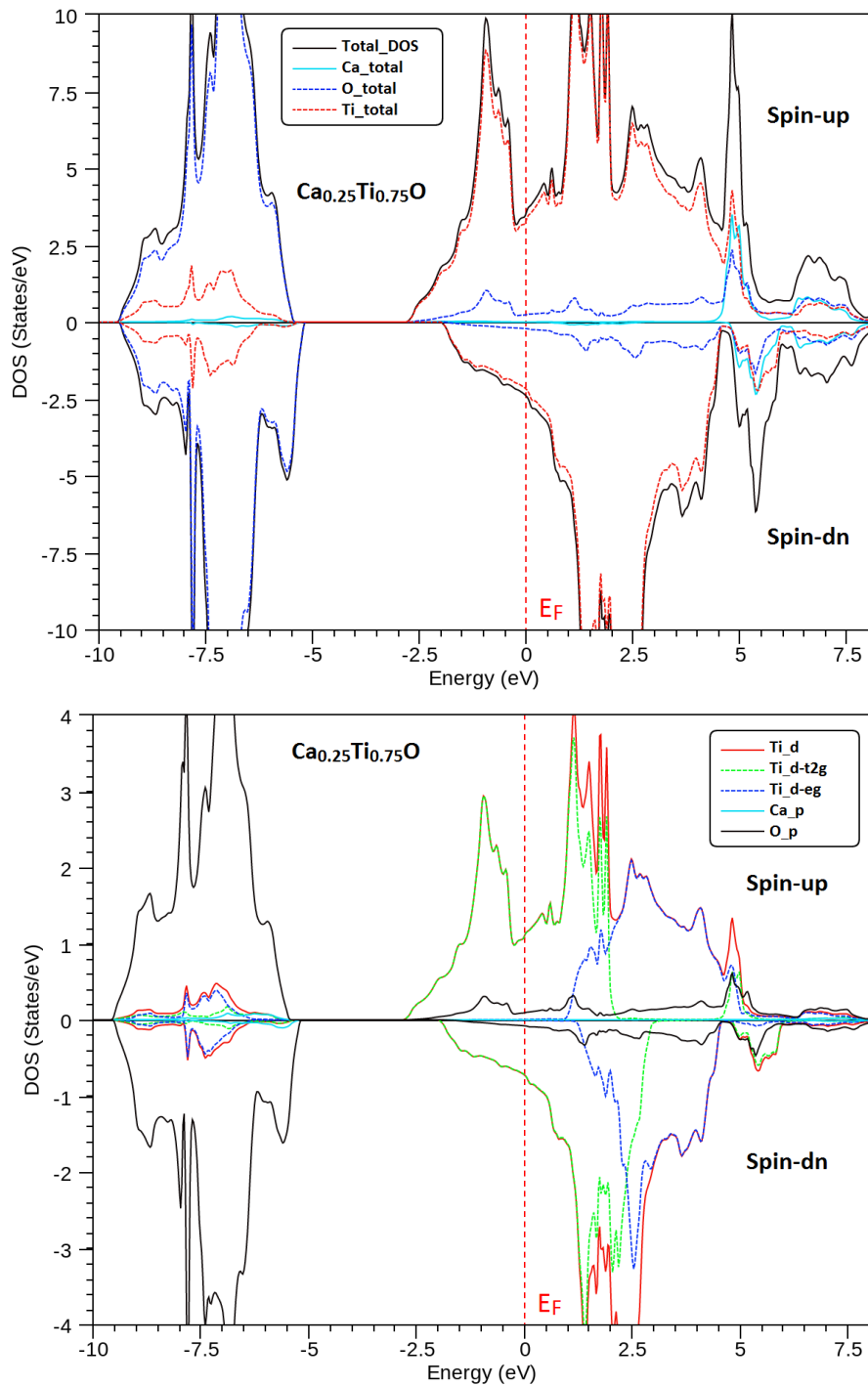


Figure III.11 : Les DOS totales et partielles des spins majoritaires (*up*) et spins minoritaires (*dn*) du composé $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$.

III.4 Propriétés magnétiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$:

III.4.1 Moments magnétiques :

Dans les semiconducteurs magnétiques dilués, la stabilité de l'état ferromagnétique provient du mécanisme de double échange lorsque les états 3d sont partiellement remplis [26, 27]. Selon cette règle, les états 3d partiellement occupés du métal de transition Ti dans les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ suggèrent la stabilité de la configuration ferromagnétique associée avec le mécanisme de double échange [28]. L'origine du ferromagnétisme dans ces matériaux est due aux électrons des états partiellement remplis des orbitales 3d de Ti. Pour les systèmes $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 , l'impureté Ti ($4s^2 3d^2$) occupe le site cationique de Ca et contribue deux électrons pour les bandes de valence hôtes, résultant en ion Ti^{+2} ($4s^0 3d^2$). Par conséquent, les états 3d gardent deux électrons non appariés qui génèrent un moment magnétique total de $2 \mu_B$ par ion de Ti, où le μ_B est le magnéton de Bohr. Cependant, la forte interaction d'échange p-d se produit entre les états p-O et 3d-Ti, ce qui réduit le moment magnétique de Ti moins de $2 \mu_B$ et induit des petits moments magnétiques partiels aux sites non-magnétiques Ca et O.

Les résultats des moments magnétiques totaux et partiels des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 sont donnés dans le Tableau III.3. Les moments magnétiques totaux ont des valeurs entières de $2 \mu_B$ par atome de Ti pour les concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$, confirmant que les composés $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ sont demi-métalliques, tandis que pour la grande concentration $x = 0.75$, le composé $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ montre un caractère métallique ferromagnétique avec un moment magnétique total de $1.33 \mu_B$ par atome de Ti. D'autre part, les interactions ferromagnétiques se produisent entre les moments magnétiques positifs de Ti, Ca et O pour les matériaux $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.5$ et 0.75 , et entre les spins magnétiques positifs de Ca et Ti pour $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ pour la concentration $x = 0.25$. En revanche, l'interaction

antiferromagnétique se forme entre les spins magnétiques positifs de Ti et le moment magnétique négatif de l'atome de O pour le composé $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ à la concentration $x = 0.25$.

Tableau III.3 :

Moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton de Bohr μ_B), à l'intérieur des sphères de Muffin-tin des atomes Ca, Ti et O, et aux sites interstitiels des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 .

Material	Total (μ_B)	Ti (μ_B)	Ca (μ_B)	O (μ_B)	Interstitial (μ_B)
$\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$	2	1.568	0.016	0.041	0.375
$\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$	2	1.498	0.037	-0.072	0.537
$\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$	4	3.036	0.037	0.044	0.883
$\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$	3.988	2.274	0.017	0.15	1.547

III.4.2 Constantes d'échanges et splittings d'échanges :

Dans cette partie, nous avons calculé les constantes d'échanges pour étudier les couplages d'échange entre les bandes de valence ou de conduction et les états 3d des atomes de Ti. Les constantes d'échange sont déterminées à partir de la théorie du champ moyen en utilisant les expressions suivantes [29, 30]:

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x \langle s \rangle} \dots\dots\dots (III.4)$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x \langle s \rangle} \dots\dots\dots (III.5)$$

où $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ et $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ sont respectivement les séparations (splittings) entre les bords des bandes de conduction et valences des spins minoritaires et majoritaires au point de haute symétrie Γ des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 . Le $\langle s \rangle$ représente le demi-moment magnétique total par atome de Ti [29] et le x correspond à la concentration de Ti. La constante $N_0\alpha$ définit le couplage d'échange entre les niveaux 3d de Ti et les bandes de conduction de type s, tandis que le couplage d'échange entre les niveaux 3d de Ti et les bandes de valence de type p s'explique par le paramètre $N_0\beta$. Les valeurs des constantes d'échanges sont données dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 :

Les constantes d'échanges $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ et les splittings d'échanges direct ($\Delta_x(d)$) et du champ cristallin (ΔE_{CF}) des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 .

Composé	ΔE_c (eV)	ΔE_v (eV)	$N_0\alpha$	$N_0\beta$	ΔE_{CF} (eV)	$\Delta_x(d)$ (eV)
$\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$	0.30	-2.87	1.20	-11.48	4.46	4.14
$\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$	-1.17	-2.98	-2.34	-5.96	2.48	3.24
$\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$	-1.65	-3.42	-1.65	-3.42	2.29	3.54

Pour les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25$ et 0.5 , les valeurs positives de $N_0\beta$ reflètent des couplages antiferromagnétiques p-d entre les bandes de valence et les niveaux 3d. Le paramètre $N_0\alpha$ est positif pour la concentration $x = 0.125$ et il est négatif pour $x = 0.25$ et 0.5 , indiquant que l'interaction entre les niveaux 3d de Ti et les bandes de valence est ferromagnétique pour $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$ et anti-ferromagnétique pour les

composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$. D'autre part, l'attraction typique dans les composés demi-métalliques ferromagnétiques $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ est déterminée à partir du splitting d'échange indirect $\Delta_x(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$, qui représente la différence entre les énergies des maximums des bandes de valence E_v^\downarrow and E_v^\uparrow respectivement pour les spins minoritaires et majoritaires. Les splittings d'échanges indirects des composés $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ sont -3.40, -3.91 et -3.93 eV, respectivement, indiquant que ces matériaux polarisés en spins présentent une caractéristique importante pour les spins minoritaires telle que un potentiel de nature effective par rapport aux spins majoritaires [31-33].

Nous avons calculé les magnitudes du champ cristallin et le splitting d'échange direct afin de caractériser le ferromagnétisme dans les composés $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$. L'énergie du champ cristallin $\Delta E_{CF} = E_{e_g} - E_{t_{2g}}$ est calculée à partir de la différence des énergies entre les niveaux e_g et t_{2g} . Le splitting d'échange direct $\Delta_x(d) = d \downarrow - d \uparrow$ est déterminé à partir de la séparation d'énergie entre les pics de d-Ti ($d \downarrow$) et de d-Ti ($d \uparrow$) des spins minoritaires et majoritaires, respectivement. Les calculs des splittings directs et du champ cristallin sont donnés dans le Tableau III.4. A partir des DOS partielles, nous constatons que les pics des états t_{2g} et 3d de Ti des spins majoritaires sont situés au même niveau d'énergie pour les concentrations $x = 0.25$ et 0.5 . En revanche, les états d-Ti des spins minoritaires sont plus dominés que ceux des états e_g des spins majoritaires pour les concentrations $x = 0.25$ et 0.5 , mais pour la plus petite concentration $x = 0.125$, le pic des états de spin majoritaire e_g a une énergie plus élevée que les états 3d-Ti des spins minoritaires. Ces comportements sont révélés par les valeurs des splittings du champ cristallin et des splittings des échanges

directs (ΔE_{CF} et $\Delta_x(d)$) de (4.46 et 4.41), (2.48 et 3.24) et (2.29 et 3.24 eV) respectivement pour les composés $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$. Par conséquent, le splitting du champ cristallin est plus dominé que le splitting d'échange direct pour le composé $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$ à la petite concentration $x = 0.125$, tandis que pour les composés $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ et $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$, le splitting du champ cristallin est confiné dans le splitting d'échange direct. Par conséquent, le ferromagnétisme est plus favorable par le splitting du champ cristallin dans le composé $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$ pour la petite concentration $x = 0.125$.

Bibliographie (Chapitre III)

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical review, 136 (1964) B864.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Physical review, 140 (1965) A1133.
- [3] D.J. Singh, L. Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method, Springer Science & Business Media, 2006.
- [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] Z. Wu, R.E. Cohen, Physical Review B, 73 (2006) 235116.
- [6] F. Tran, P. Blaha, Physical review letters, 102 (2009) 226401.
- [7] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Physical Review B, 83 (2011) 195134.
- [8] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Physical review B, 13 (1976) 5188.
- [9] F. Murnaghan, Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 30 (1944) 244.
- [10] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Physical review B, 75 (2007) 115131.
- [11] A.J. Cinthia, G.S. Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 79 (2015) 23-42.
- [12] M.M.A. Salam, Results in Physics, 10 (2018) 934-945.
- [13] J.A. Santana, J.T. Krogel, P.R. Kent, F.A. Reboredo, The Journal of chemical physics, 144 (2016) 174707.
- [14] J. Mammone, H. Mao, P. Bell, Geophysical Research Letters, 8 (1981) 140-142.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Physical review letters, 77 (1996) 3865.
- [16] J.P. Perdew, A. Zunger, Physical Review B, 23 (1981) 5048.
- [17] B. Doumi, A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elkeurti, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, M. Ishak-Boushaki, The European Physical Journal B, 88 (2015) 93.
- [18] M. Sajjad, S. Manzoor, H. Zhang, N. Noor, S. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, R. Khenata, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 379 (2015) 63-73.
- [19] A. Bourega, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, A. Tadjer, Optical and Quantum Electronics, 51 (2019) 385.

- [20] K. Yao, G. Gao, Z. Liu, L. Zhu, *Solid state communications*, 133 (2005) 301-304.
- [21] G. Gao, K. Yao, E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii, Z. Liu, J. Jiang, *Physical Review B*, 75 (2007) 174442.
- [22] F. Tran, P. Blaha, *The Journal of Physical Chemistry A*, 121 (2017) 3318-3325.
- [23] R. Whited, C.J. Flaten, W. Walker, *Solid State Communications*, 13 (1973) 1903-1905.
- [24] B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, *RSC Advances*, 5 (2015) 92328-92334.
- [25] R. Soulen, J. Byers, M. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. Cheng, P.R. Broussard, C. Tanaka, J. Nowak, J. Moodera, *science*, 282 (1998) 85-88.
- [26] K. Sato, P. Dederichs, K. Araki, H. Katayama-Yoshida, *physica status solidi (c)*, (2003) 2855-2859.
- [27] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, P. Dederichs, *Journal of superconductivity*, 16 (2003) 31-35.
- [28] H. Akai, *Physical Review Letters*, 81 (1998) 3002.
- [29] S. Sanvito, P. Ordejón, N.A. Hill, *Physical Review B*, 63 (2001) 165206.
- [30] H. Raebiger, A. Ayuela, R. Nieminen, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (2004)
- [31] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, *Calculated electronic properties of metals*, Elsevier, 2013.
- [32] U. Verma, S. Sharma, N. Devi, P. Bisht, P. Rajaram, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323 (2011) 394-399.
- [33] H. Lakhdari, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, J.P. Araújo, A. Tadjer, M. Elkeurti, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 32 (2019) 1781-1790.

Conclusion

Conclusion :

Dans cette thèse, nous avons investigué l'effet de substitution des impuretés de Titane (Ti) sur les propriétés structurales, électroniques et ferromagnétiques des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ aux concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 à base de l'oxyde de baryum CaO dans la structure rock-salt NaCl (B1) substitué par le chrome. Nous avons utilisé dans nos prédictions les calculs du premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW introduite 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 optimisés de CaO sont en bon accord avec des autres résultats théoriques et expérimentaux. Pour les matériaux substitués $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$, le paramètre de réseau diminue avec l'augmentation de la concentration de l'impureté de Ti par rapport au composé binaire CaO , ceci est dû à la différence entre les rayons ioniques des atomes Ti et Ca.

Les structures électroniques telles que les structures de bandes et les densités d'états électroniques montrent que les matériaux $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ 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 Ti.

D'après nos résultats sur les propriétés électroniques et magnétiques, nous avons prédit que les composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ sont des demi-métalliques ferromagnétiques avec des gaps demi-métalliques et une polarisation en spin de 100 %. Par conséquent, les matériaux $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ semblent des candidats prometteurs pour de possibles applications en spintronique.

Publication



Ferromagnetism, half-metallicity and spin-polarised electronic structures characterisation insights in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$

Khedidja Korichi, Bendouma Doumi, Allel Mokaddem, Adlane Sayede & Abdelkader Tadjer

To cite this article: Khedidja Korichi, Bendouma Doumi, Allel Mokaddem, Adlane Sayede & Abdelkader Tadjer (2020): Ferromagnetism, half-metallicity and spin-polarised electronic structures characterisation insights in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$, Philosophical Magazine

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/14786435.2020.1723812>



Published online: 10 Feb 2020.



Submit your article to this journal [↗](#)





View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Ferromagnetism, half-metallicity and spin-polarised electronic structures characterisation insights in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$

Khedidja Korichi^a, Bendouma Doumi ^{b,c}, Allel Mokaddem^{c,d},
Adlane Sayede ^e and Abdelkader Tadjer^f

^aLaboratory of Physico-Chemical Studies, University of Saida, Saida, Algeria; ^bFaculty of Sciences, Department of Physics, Dr. Tahar Moulay University of Saida, Saida, Algeria; ^cLaboratoire d'Instrumentation et Matériaux Avancés, Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, El Bayadh, Algérie; ^dCentre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, El Bayadh, Algérie; ^eFaculté des Sciences, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), UMR CNRS 8181, Université d'Artois, Lens, France; ^fModelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, Sidi Bel-Abbes, Algeria

ABSTRACT

In this study, we have computed the structural, electronic and half-metallic ferromagnetic properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ compounds at concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ and 0.75 by employing the first-principle approaches of density functional theory. The generalised gradient approximation of Wu and Cohen (GGA-WC) is used to calculate the structural parameters, whereas the electronic structures and magnetic properties are characterised by the accurate Tran–Blaha-modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ). The lattice constant, bulk modulus and indirect gap of CaO are in good agreement with other theoretical and experimental results. The $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ at $x = 0.75$ has metallic ferromagnetic nature. The $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ and $\text{Ca}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}$ compounds have total magnetic moments of $2 \mu_B$ per Ti atom with a half-metallic character, a spin polarisation of 100% and a large half-metallic gap of 1.345 eV for $x = 0.125$. Therefore, the $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ material with a low concentration of Ti is a true half-metallic ferromagnet and seems to be a promising candidate for semiconductor spintronics.

ARTICLE HISTORY

Received 13 December 2019
Accepted 19 January 2020

KEYWORDS

Electronic structures; half-metallic ferromagnetism; spintronics

1. Introduction

A modern electronics technology called spintronics has attracted considerable interest in data processing for magnetic memory devices applications, ultra-high density information storage and longer-term design of new electronic components [1]. Spin (or spintronic) electronics [2] exploits the magnetic spin of

CONTACT Bendouma Doumi  bdoummi@yahoo.fr  Faculty of Sciences, Department of Physics, Dr. Tahar Moulay University of Saida 20000, Saida, Algeria Laboratoire d'Instrumentation et Matériaux Avancés, Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, BP 900 route Aflou, El Bayadh 32000, Algérie; Allel Mokaddem  mokaddem.allel@gmail.com  Laboratoire d'Instrumentation et Matériaux Avancés, Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, BP 900 route Aflou, El Bayadh 32000, Algérie Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, El Bayadh 32000, Algérie

electron for the technology of electronics devices; it is originated from the discovery of giant magnetoresistance [3, 4]. Spintronics technology is focused on the simultaneous control and manipulation of the electron charge as well as its magnetic moment (spin) in order to realise substantial applications in memory devices and sensors to improve the performance of new logical and information storage devices [2, 5]. The expected benefit of spintronics over conventional electronics would be non-volatility, increased data processing speed, increased transistor density and reduced power consumption [6].

A revolution has been marked by the integration of spintronics into spintronics devices based on magnetic semiconductors by the possibility of combining the storage and manipulation functions through both magnetic and semiconductor elements [2, 5, 7]. The doped magnetic semiconductors called diluted magnetic semiconductors (DMS) based on II–VI semiconductors are considered as innovative candidates for the development of new spintronics devices. Many researchers have extensively studied these compounds because they exhibit a half-metallic feature [8, 9] and owing to their ferromagnetic stability at temperatures above room temperature [10, 11]. The calcium chalcogenides CaX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) belong to the II–VI type alkaline earth chalcogenides, which are important compounds because of their extensive applications ranging from catalysis to microelectronics as well as in the field of electro- and photo-luminescent devices [12–22]. The CaO calcium oxide wide-bandgap semiconductor is one of the families of calcium chalcogenides, which crystallised in the NaCl-type structure (B1) and undergoes a first-order phase transition from NaCl (B1) phase to the CsCl (B2) structure under high pressure [16–21]. The CaO is considered a potential DMS material for spintronics according to first-principle theoretical studies of Kenmochi et al. [23, 24] and An Dinh et al. [25], which investigated the origin of magnetism and room-temperature ferromagnetism in CaO induced by the substituting effect of non-magnetic carbon (C) and nitrogen (N) impurities. Recently, Jun et al., [26] have predicted new rare-earth half-metallic ferromagnets based on CaO doped with europium (Eu).

The objective of this study is to elucidate the structural, electronic and magnetic properties of CaO under the substituting effect of titanium (Ti) magnetic impurities such as the $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ compounds at concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ and 0.75 . The calculations of these properties have been made by the first-principle concepts of density functional theory (DFT) [27, 28] within the full-potential linearised augmented plane-wave (FP-LAPW) method [29], the generalised gradient approximation of Wu-Cohen (GGA-WC) [30] and the Tran-Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) exchange potential [31, 32] as implemented in WIEN2k package [33].

2. Computational method and details of calculations

We have performed the calculations of structural, electronic and magnetic properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ compounds at concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ and 0.75 by

the use of WIEN2k code [33] within the first-principle computations of DFT [27, 28] theory and FP-LAPW method [29]. The structural parameters are computed by Wu-Cohen gradient generalised gradient approximation (GGA-WC) [30], whereas the appropriate Tran–Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) exchange potential [31, 32] is employed to characterise the magnetic properties, electronic structure and accurate band-gaps.

The wave functions are extended to plane waves in the interstitial zone with $K_{\max} = 8.0/R_{\text{MT}}$, where the K_{\max} presents the largest K vector of plane wave and R_{MT} defines the average radius of muffin-tin sphere. Inside the atomic sphere, we have chosen the value of $l_{\max} = 10$ for maximum partial waves. The Fourier charge density is extended up to $G_{\max} = 14 \text{ (a.u.)}^{-1}$, where G_{\max} is the largest vector in the Fourier expansion. In the Brillouin-zone integration, we have employed the Monkhorst–Pack mesh [34] of $(4 \times 4 \times 4)$ k -points for CaO, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ and $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$, $(4 \times 4 \times 2)$ k -points for $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$ and $(4 \times 4 \times 3)$ k -points for $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$.

3. Results and discussions

3.1. Structural properties

The CaO calcium oxide belongs to the family of II–VI type semiconductors, which crystallises in the rocksalt NaCl (B1) structure with space group of $Fm\bar{3}m$ No. 225, where the (Ca) calcium atom occupies the (0, 0, 0) position and the oxygen (O) at (0.5, 0.5, 0.5) site. The $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ compounds at concentrations ($x = 0.125$) and ($x = 0.25, 0.5$ and 0.75) are generated respectively by using the supercells of 16 and 8 atoms. The Ca_7TiO_8 ($1 \times 1 \times 2$) supercell of 16 atoms is created from Ca_8O_8 structure by substituting one Ca cationic site with Ti impurity. We get the $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$ tetragonal structure with concentration $x = 0.125$ and space group of $P4/mmm$ No. 123. The Ca_3TiO_4 ($1 \times 1 \times 1$), $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($1 \times 1 \times 1$) and CaTi_3O_4 ($1 \times 1 \times 1$) supercells of 8 atoms are obtained by substituting Ca cationic sites respectively with one, two and three Ti impurities. We get the cubic structures of $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ for $x = 0.25$ and $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ for $x = 0.75$ with space group of $Pm\bar{3}m$ No 221, and tetragonal structure of $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ with space group of $P4/mmm$ No. 123.

The optimised structural parameters are determined by fitting the variations of energies as a function of equilibrium volumes using the empirical Murnaghan equation of state [35]. The computed structural properties such as the lattice constants (a), bulk modulus (B) and their pressure derivatives (B') of CaO and $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ at concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ and 0.75 with other theoretical [36–39] and experimental [40] results are given in Table 1. The lattice constant and the bulk modulus of CaO are close to theoretical values [36] of GGA-WC [30] and appeared to be consistent with the experimental ones [40]. Also, these parameters are improved than that of the results of Refs. [36–38] and

Table 1. Calculated lattice constants (a), bulk modulus (B) and their pressure derivatives (B') for CaO and $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ compounds at concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ and 0.75 .

Material	a (Å)	B (GPa)	B'	Method
This work				GGA-WC
CaO	4.775	115.23	4.36	
$\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$	4.706	119.81	4.27	
$\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$	4.640	125.22	4.39	
$\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$	4.478	132.56	3.90	
$\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$	4.311	166.41	4.30	
Other calculations				
CaO	4.777 [36]	116 [36]		GGA-WC
	4.841 [36]	105 [36]		GGA-PBE
	4.843 [37]	107 [37]	4.2 [37]	GGA-PBE
	4.836 [38]	102.3 [38]	4.17 [38]	GGA-PBE
	4.734 [39]	119.54 [39]	4.23 [39]	LDA
	4.8105 [40]	115 [40]	4.1 [40]	Experimental

Ref. [39] calculated respectively by the generalised gradient approximation of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) [41] and the local density approximation (LDA) [42]. The better performance of GGA-WC approximation for optimising structural parameters is due to its fourth-order gradient expansion of exchange and correlation functional [30, 43–45]. In addition, Table 1 shows that the lattice parameter decreases with increasing concentration (x) of substituted Ti impurity owing to smaller size of the Ti ionic radius with respect to the Ca. Consequently, the $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ doping compound becomes harder due to the increase in bulk modulus with increasing Ti concentration.

3.2. Spin-polarised electronic structures and half-metallic properties

The results of the lattice parameters found by GGA-WC [30] were used to determine the spin-polarised electronic structures such as the densities of states, the band structures as well as the band-gaps of the compounds under study. Figures 1–5 show the plots of calculated band structures with TB-mBJ [31, 32], respectively for CaO, $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ and $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$. It is clear that Figure 1 exhibits the identical band structure with bandgap for two spins channels, implying that CaO is a semiconductor with indirect band-gap positioned between valence bands maximum and the conduction bands minimum respectively at Γ and X high symmetry points. For high concentration $x = 0.75$, the Fermi level is crossed by overlapping bands, leading to metallic nature for $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ compound. For concentrations $x = 0.125, 0.25$ and 0.5 , the $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ and $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ are semiconductors for spins down, while the spins up are metallic as 3d-Ti bands intersect Fermi level. Thus, these compounds have a half-metallic ferromagnetic character.

The half-metallic ferromagnetic materials are described by two important band-gaps; the first is called the half-metallic ferromagnetic gap localised

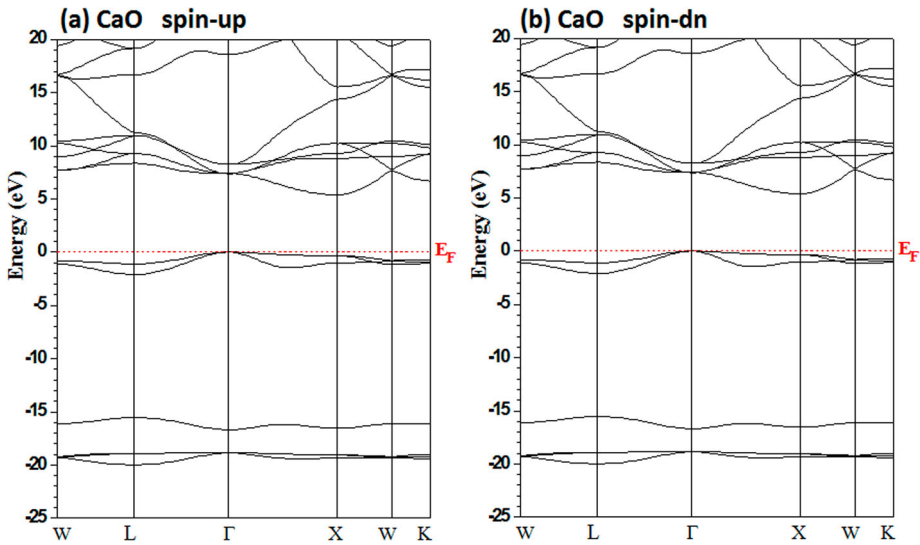


Figure 1. Band structures of CaO. **(a)** Majority spins (*up*) and **(b)** Minority spins (*dn*).

around Fermi level between the valence bands maximum and the conduction bands minimum, and the second is known as the half-metallic gap, which is defined as the absolute value of the maximum energy of valence bands of majority (minority)-spin or the minimum between the minimum energy of conduction bands of majority (minority)-spin with respect to the Fermi level [46, 47]. Table 2 summarises the computed values of half-metallic ferromagnetic gaps (G_{HMF}) and half-metallic gaps (G_{HM}) for $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ at

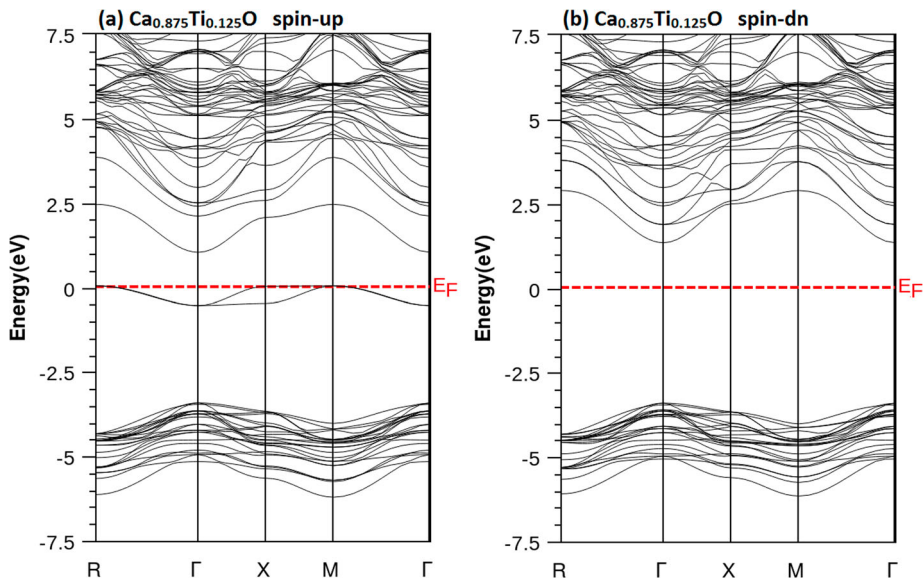


Figure 2. Band structures of $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$. **(a)** Majority spins (*up*) and **(b)** Minority spins (*dn*).

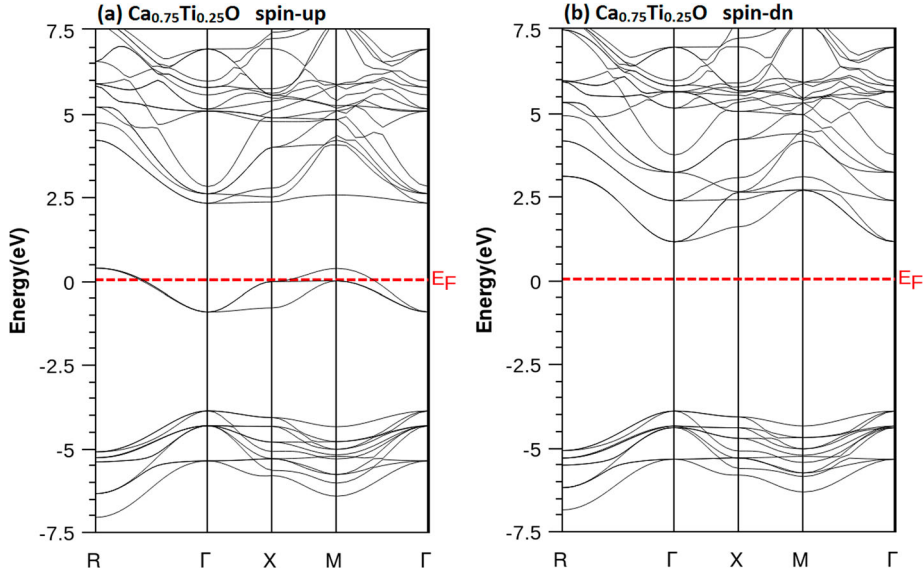


Figure 3. Band structures of $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$. **(a)** Majority spins (*up*) and **(b)** Minority spins (*dn*).

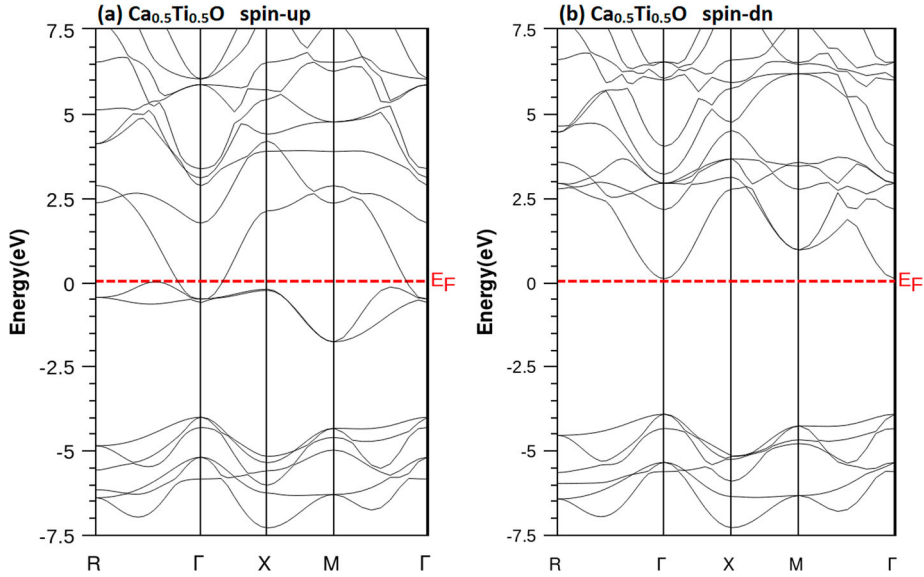


Figure 4. Band structures of $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$. **(a)** Majority spins (*up*) and **(b)** Minority spins (*dn*).

concentrations $x = 0.125, 0.25$ and 0.5 , and indirect gap ($E^{\Gamma X}$) of CaO with other theoretical [39, 48] and experimental [49] values. Due to the accurate TB-mBJ potential for computing electronic structures, our calculated indirect gap of 5.38 eV for CaO is in good agreement with the value of 5.35 eV [48] found by the same potential and it is better than that of the results of Refs. [39, 48] and Ref. [48] using GGA-PBE [41] and LDA [42] approximations,

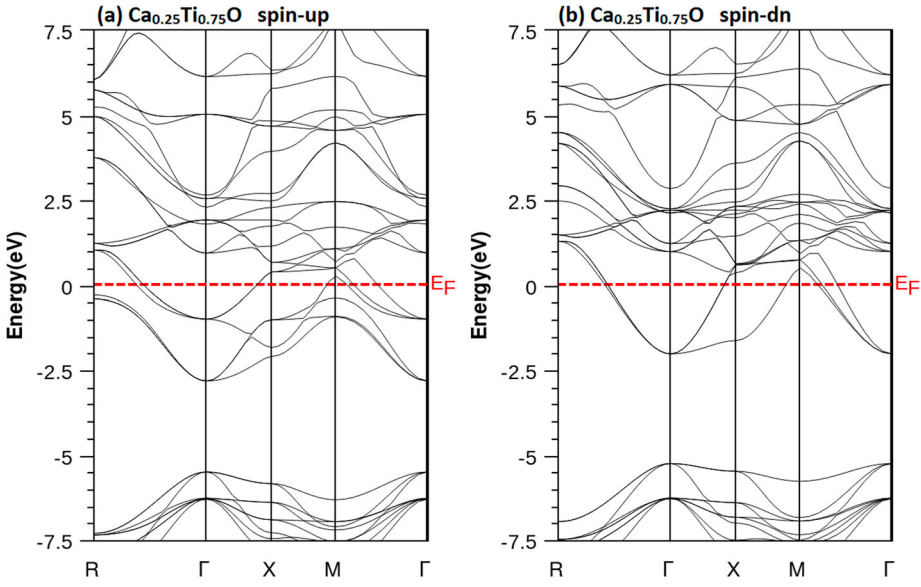


Figure 5. Band structures of $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$. **(a)** Majority spins (*up*) and **(b)** Minority spins (*dn*).

Table 2. Calculated indirect band gap (E^{IX}) of CaO, half-metallic ferromagnetic (HMF) (G_{HMF}) and half-metallic gap (G_{HM}) of minority-spin bands for $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ at concentrations $x = 0.125, 0.25$ and 0.5 .

Material	G_{HMF} (eV)	G_{HM} (eV)	E^{IX} (eV)	Method
This work				
CaO			5.38	TB-mBJ
$\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$	4.742	1.345		TB-mBJ
$\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$	5.049	1.134		TB-mBJ
$\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$	4.019	0.094		TB-mBJ
Other calculations				
CaO			3.658 [38]	GGA-PBE
			3.67 [48]	GGA-PBE
			3.49 [48]	LDA
			5.35 [48]	TB-mBJ
			7.00 [49]	Experimental

respectively. The minority spins of $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ and $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ compounds are characterised by direct half-metallic ferromagnetic (HMF) gaps of 4.742, 5.049 and 4.019 eV located at Γ high symmetry point. However, the conduction bands minimum of minority spins moves to lower energies near Fermi level due to the widening of 3d-Ti shells in the gap as the concentration of Ti increases. Owing to broadening of 3d-Ti bands in the gap, the bottom of conduction bands overlaps with the Fermi level and hence the $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ compound at concentration $x = 0.75$ becomes metallic.

The HM gap or flip-gap occurs between the conduction bands minimum and Fermi level, which defines the lowest energy to create an electron in conduction

band [45]. It is an important property that characterises the half-metallic materials for spintronics applications [46, 47]. The $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ and $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ compounds have half-metallic (HM) gaps of 1.345, 1.134 and 0.094 eV, respectively. We have noticed that the HM gap decreases with increasing Ti concentration because conduction bands minimum shifted towards the Fermi level. Besides, the $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$ at concentration $x = 0.125$ has higher HM gap of 1.345. Consequently, the $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ material doped with a lower Ti concentration is a perfect half-metallic ferromagnetic with a spin polarisation of 100%, making it a suitable candidate for spintronics.

Furthermore, the total and partial densities of states (DOS) of $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ and $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ are given by Figures 6–9. The plots of DOS show that the $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ materials have a half-metallic ferromagnetic character described by the metallic nature of spins up and the semiconductor feature of spins down, where the metallic property of majority-spin states results from large p-d hybridisation between p states of oxygen (O) and 3d states of Ti atom. From Figure 9, we have depicted that the $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ at concentration $x = 0.75$ is metallic because the DOS of both majority and minority-spin states dominate the Fermi level. The partial DOS of $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ show that the 3d states of Ti impurity are separated into two levels such as the three low-lying t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) partially filled states and two high-lying e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) unfilled states. This is due to crystal field produced by the surroundings oxygen (O) ions. We have noticed that the e_g states occur above t_{2g} states, meaning that the Ti atom is sited in an octahedral crystal field environment [43, 50].

The metallic nature and ferromagnetism in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ doping materials are originated from the itinerant electrons of localised 3d-Ti majority-spin states. For minority spin, the bonding states of valence band are originated principally from DOS of p-O states, while the empty 3d-Ti states are located at the bottom of conduction bands. Therefore, the density of states are absent around Fermi level and a band gap is formed between the maximum and minimum of valence and conduction bands, respectively. In addition, the spin polarisation (P) of a half-metallic material is measured from the contributions of total DOS of spins up $N \uparrow (E_F)$ and spins down $N \downarrow (E_F)$ at Fermi level (E_F); it is given by the following expression [51]:

$$P = \frac{N \uparrow (E_F) - N \downarrow (E_F)}{N \uparrow (E_F) + N \downarrow (E_F)} \quad (1)$$

the spin polarisation $P = 1$ of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ at concentrations $x = 0.125$, 0.25 and 0.5 because the total DOS of minority spins $N \downarrow (E_F)$ equal zero. Therefore, the $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ compounds are half-metallic ferromagnets with spin polarisation of 100%.

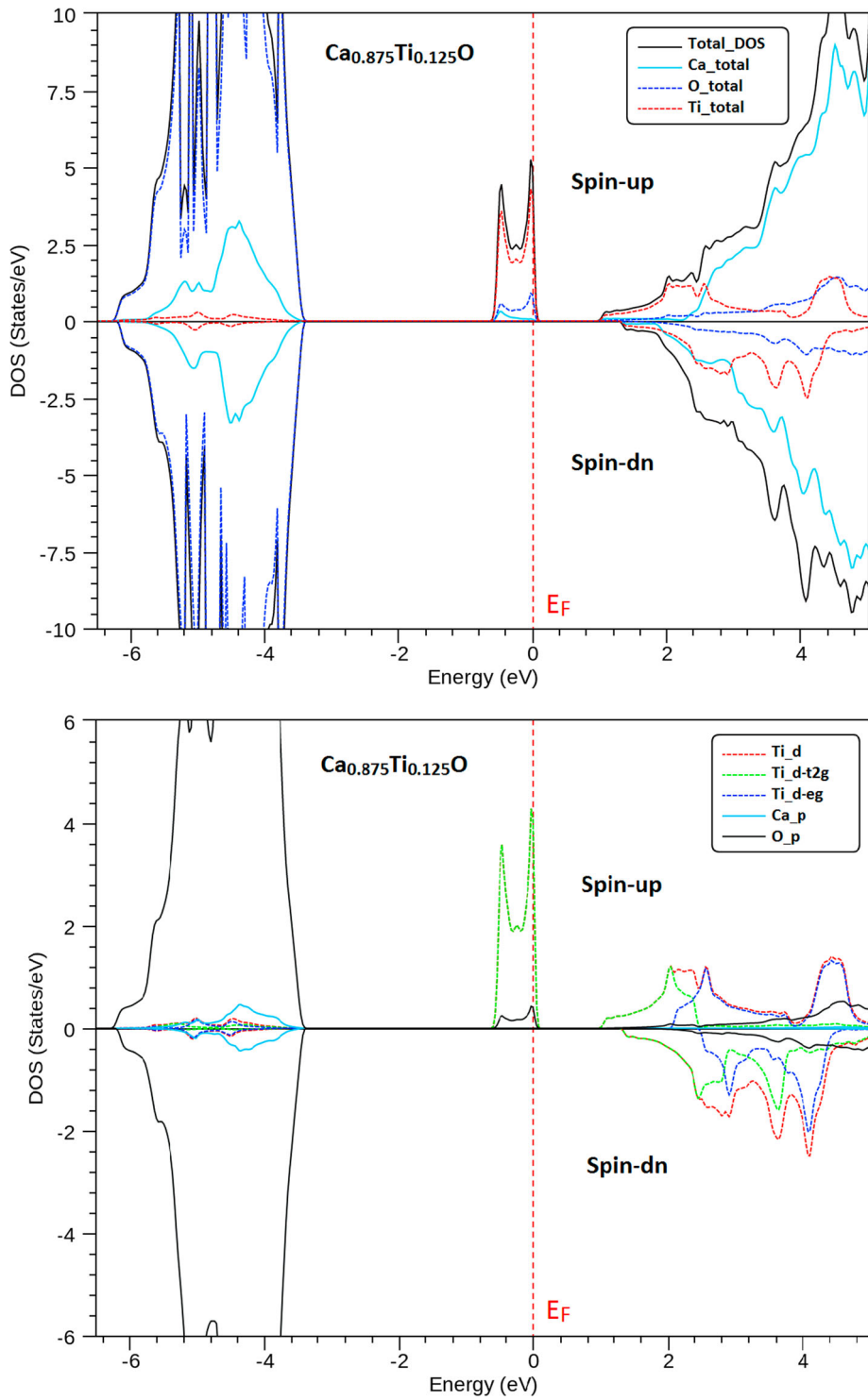


Figure 6. Spin-polarised total and partial densities of states (DOS) of $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$.

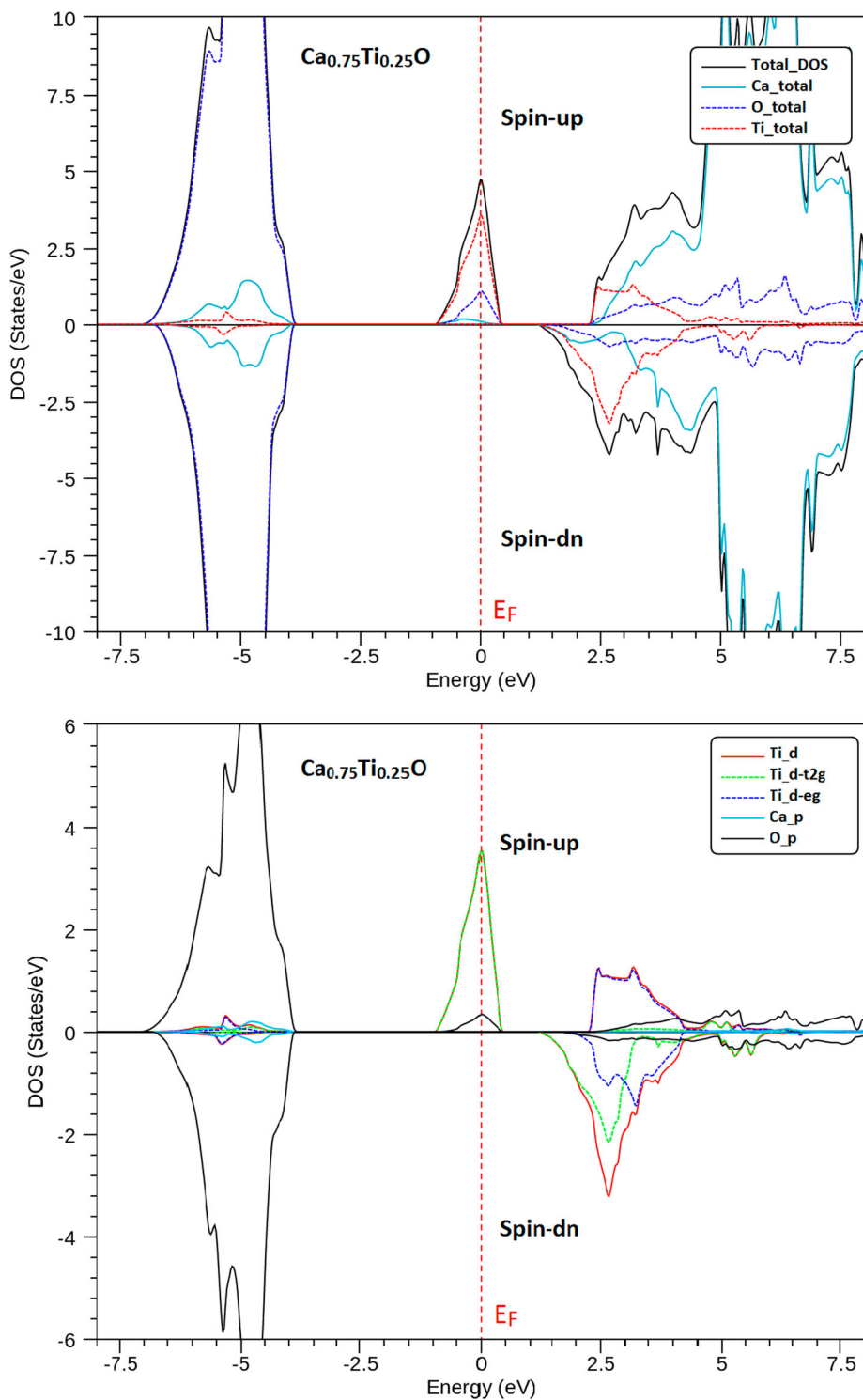


Figure 7. Spin-polarised total and partial densities of states (DOS) of $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$.

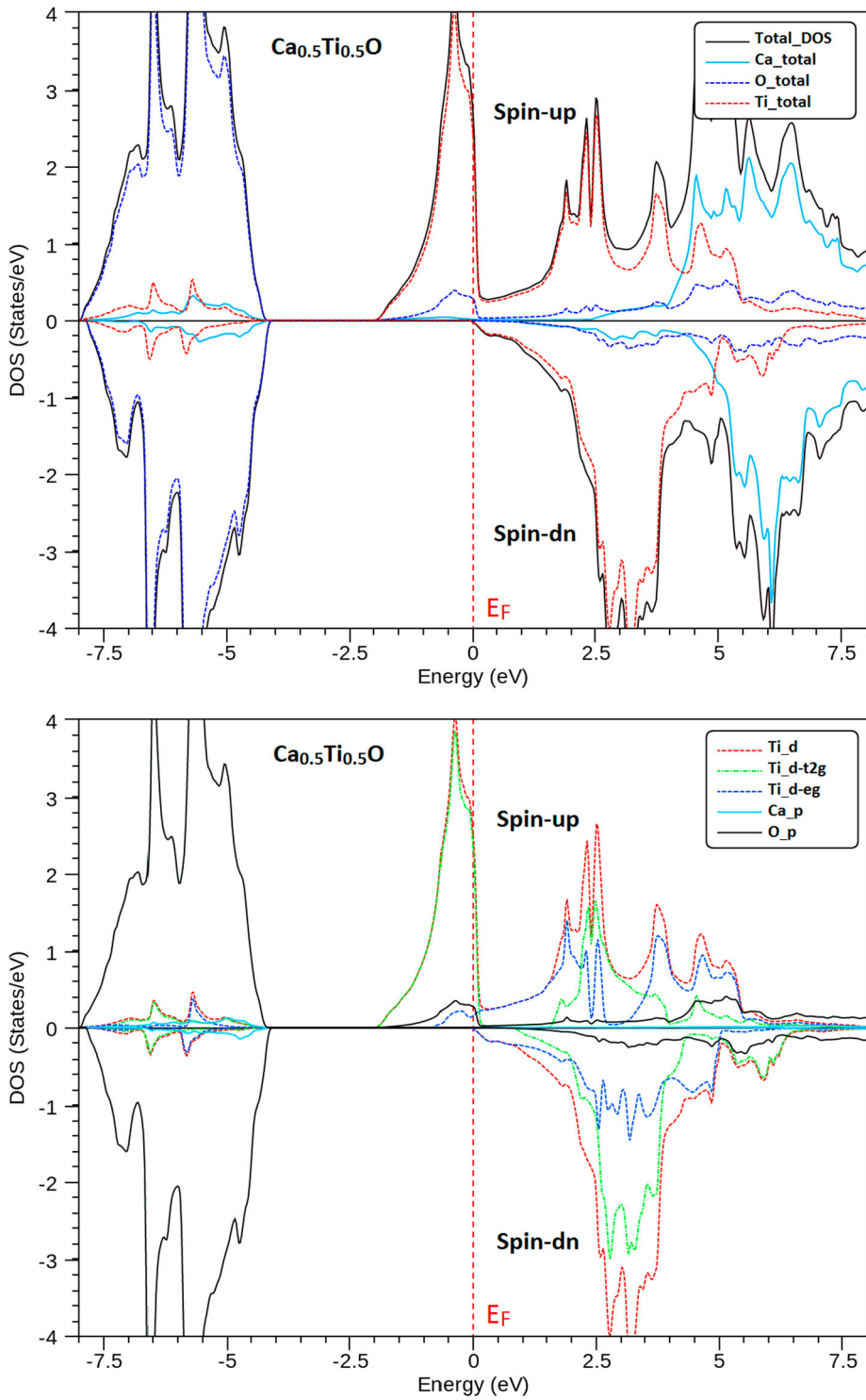


Figure 8. Spin-polarised total and partial densities of states (DOS) of $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$.

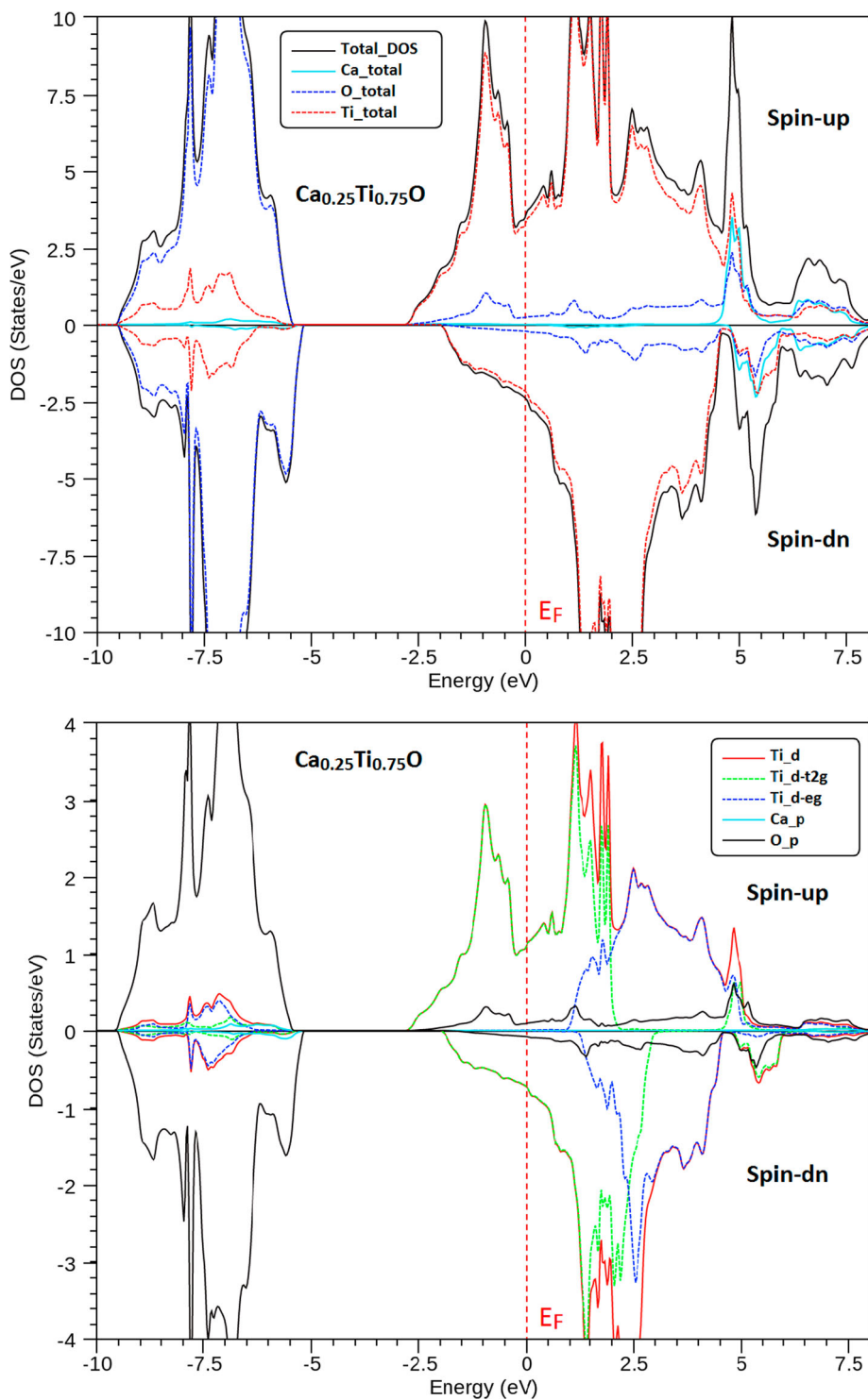


Figure 9. Spin-polarised total and partial densities of states (DOS) of $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$.

3.3. Magnetic properties

3.3.1. Magnetic moments

In the diluted magnetic semiconductors, the ferromagnetic state stability is originated from the double exchange mechanism when the 3d states are partially filled [52, 53]. According to this rule, the 3d unfilled states of Ti transition metal in the $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$, suggest the stability of ferromagnetic state arrangement related to the double exchange mechanism [54]. The origin of ferromagnetism in $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ materials is due to the itinerant electrons of 3d-Ti partially occupied levels. For the $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ systems at concentrations $x = 0.125, 0.25$ and 0.5 , the Ti ($4s^2 3d^2$) impurity occupies the Ca site and provides two electrons to host valence bands, resulting in Ti^{+2} ($4s^0 3d^2$) ion. Therefore, the 3d states keep two unpaired electrons that generate a total magnetic moment of $2 \mu_B$ per Ti ion, where the μ_B is the Bohr magneton. However, the strong p-d exchange interactions arise between p-O and 3d-Ti states, which reduce the magnetic moment of Ti less than $2 \mu_B$ and induce less important partial magnetic moments for Ca and O atoms. The calculated total and partial magnetic moments of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ compounds at concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ and 0.75 are given in Table 3. The total magnetic moments equal to $2 \mu_B$ per Ti atom for concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$, confirming that the $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ are half-metallic, but the $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ compound at higher concentration $x = 0.75$ is metallic ferromagnetic with total magnetic moment of $1.33 \mu_B$ per Ti atom. On the other hand, the ferromagnetic interactions occur between the positive magnetic moments of Ti, Ca and O for $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ at concentrations $x = 0.125, 0.5$ and 0.75 , and between positive Ca and Ti magnetic spins for $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ at $x = 0.25$. In contrast, the anti-ferromagnetic interaction is formed between positive Ti magnetic spin and negative magnetic moment of O atom for $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ at $x = 0.25$.

3.3.2. Exchange constants and exchange splittings

In this section, we have computed the exchange constants to investigate the exchange couplings between valence and conduction bands with the 3d-Ti magnetic atoms. The exchange constants are determined by the use of the

Table 3. Calculated total and partial magnetic moments at Ti, Ca and O sites and in the interstitial site of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ compounds at concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ and 0.75 .

Material	Total (μ_B)	Ti (μ_B)	Ca (μ_B)	O (μ_B)	Interstitial (μ_B)
$\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$	2	1.568	0.016	0.041	0.375
$\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$	2	1.498	0.037	-0.072	0.537
$\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$	4	3.036	0.037	0.044	0.883
$\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$	3.988	2.274	0.017	0.15	1.547

mean-field theory with the following expressions [55, 56]:

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

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle s \rangle} \quad (3)$$

where the $\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$ and $\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ are the valence and conduction band-edge spin-splittings at Γ high symmetry point for $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ at concentrations $x = 0.125, 0.25$ and 0.5 , respectively. The $\langle s \rangle$ represents the half total magnetic moment per Ti atom [55] and the x correspond to the concentration of Ti (Table 4).

The $N_0\alpha$ constant defines the exchange coupling between the 3d-Ti levels and the s -type conduction bands, whereas the exchange coupling between the 3d-Ti levels and the p -type valence bands is explained by the $N_0\beta$ parameter. For $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ compounds at concentrations $x = 0.125, 0.25$ and 0.5 , the positive values of $N_0\beta$ reflect the p -d anti-ferromagnetic couplings between valence bands and 3d levels as shown in Table 4. The $N_0\alpha$ parameter is positive for concentration $x = 0.125$ and it is negative for $x = 0.25$ and 0.5 , indicating that the interaction between 3d-Ti levels and valence bands is ferromagnetic for $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$ and it is anti-ferromagnetic for $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ and $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ compounds. Besides, the typical attraction in the half-metallic ferromagnetic $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ compounds is determined from the indirect $\Delta_x(pd) = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$ exchange splitting that represents the difference between E_v^\downarrow and E_v^\uparrow energies of valence band maximums respectively for spins down and spins up. The indirect exchange splittings of $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ are $-3.40, -3.91$ and -3.93 eV, respectively, indicating that spin-polarised $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ materials exhibit an important feature for the spins down, which have a effective nature of potential compared to spins up [57–59].

Furthermore, we have characterised the ferromagnetism in the $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ and $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ compounds by computing the magnitudes of the crystal field and direct exchange splitting. The crystal field energy $\Delta E_{CF} = E_{eg} - E_{t2g}$ is calculated from the difference energies between of e_g and t_{2g} levels. The direct exchange splitting $\Delta_x(d) = d \downarrow - d \uparrow$ corresponds to the energy separation between the peaks of d-Ti ($d \downarrow$) and d-Ti ($d \uparrow$) respectively for spins down and spins up. From the partial DOS, we have depicted that the

Table 4. Computed conduction band-edge ΔE_c (eV) and valence band-edge ΔE_v (eV) spin-splittings, sp-d exchange constants $N_0\alpha$ and $N_0\beta$, crystal field ΔE_{CF} (eV) and direct exchange $\Delta_x(d)$ (eV) splittings for $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ at concentrations $x = 0.125, 0.25$ and 0.5 .

Material	ΔE_c	ΔE_v	$N_0\alpha$	$N_0\beta$	ΔE_{CF}	$\Delta_x(d)$
$\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$	0.30	-2.87	1.20	-11.48	4.46	4.14
$\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$	-1.17	-2.98	-2.34	-5.96	2.48	3.24
$\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$	-1.65	-3.42	-1.65	-3.42	2.29	3.54

peaks of t_{2g} and 3d states of spins up are situated at the same level of energy for the concentrations $x = 0.25$ and 0.5 . In contrast, for the d-Ti states of spins down with respect to the e_g states of spins up, the d-Ti states are more dominated than that of the e_g states for the concentrations $x = 0.25$ and 0.5 , but for the smaller concentration $x = 0.125$, the pick of the e_g majority-spin states have a higher energy compared to the d-Ti minority-spin states. These behaviours are reflected by the energies of crystal field and direct exchange splittings (ΔE_{CF} and $\Delta_x(d)$) of (4.46 and 4.41), (2.48 and 3.24) and (2.29 and 3.24 eV) respectively for the $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ and $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ compounds. Consequently, the crystal field splitting is more dominated than that of direct exchange splitting for $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$ at low concentration $x = 0.125$, while for the $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$ and $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ compounds the crystal field is confined in the direct exchange splitting. We understand that the ferromagnetism is more favourable by the crystal field splitting in the $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$ compound at the lower concentration $x = 0.125$.

4. Conclusion

The structural, spin-polarised electronic structures and magnetic properties of Ti-doped CaO semiconductor such as the $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ compounds at various concentrations $x = 0.125$, 0.25 , 0.5 and 0.75 were studied by using the WIEN2k code based on the GGA-WC approximation and the TB-mBJ potential. The structural parameters and indirect band gap of CaO computed respectively by GGA-WC and TB-mBJ potentials show a good concordance with other recent theoretical calculations found by the same potentials. The lattice parameter of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ is reduced than that of the CaO, which decreases with increasing concentration of Ti due to the difference between the sizes of ionic radii of Ca and Ti atoms. The $\text{Ca}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}$ at high concentration $x = 0.75$ has a metallic ferromagnetic nature. For other concentrations, the $\text{Ca}_{0.875}\text{Ti}_{0.125}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}$ are perfect half-metallic ferromagnets with a spin polarisation of 100% and a large half-metallic gap of 1.345 eV for $x = 0.125$. The ferromagnetism is explained by both crystal field and direct exchange splittings, where it is more appropriate by the contribution of crystal field splitting mechanism for $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ at low concentration $x = 0.125$. Therefore, $\text{Ca}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}$ material doped with lower concentration of titanium is considered as potential candidate for exploration in the future spintronics applications.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

ORCID

Bendouma Doumi  <http://orcid.org/0000-0003-1563-8587>

Adlane Sayede  <http://orcid.org/0000-0001-9588-394X>

References

- [1] J. De Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen and G. Borghs, *Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics*, *Semicond. Sci. Tech* 17 (2002), pp. 342.
- [2] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, A.Y. Chtchelkanova and D. Treger, *Spintronics: A spin-based electronics vision for the future*. *Science* 294 (2001), pp. 1488–1495.
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices*. *Phys. Rev. Lett* 61 (1988), pp. 2472.
- [4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*. *Phys. Rev. B* 39 (1989), pp. 4828.
- [5] I. Žutić, J. Fabian and S.D. Sarma, *Spintronics: Fundamentals and applications*. *Rev. Mod. Phys* 76 (2004), pp. 323.
- [6] M. Kaminska, A. Twardowski and D. Wasik, *Mn and other magnetic impurities in GaN and other III–V semiconductors—perspective for spintronic applications*. *J. Mater. Sci-Mater. El* 19 (2008), pp. 828–834.
- [7] H. Ohno, *Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic*. *Science* 281 (1998), pp. 951–956.
- [8] B. Doumi, A. Tadjer, F. Dahmane, A. Djedid, A. Yakoubi, Y. Barkat, M.O. Kada, A. Sayede and L. Hamada, *First-principles investigation of half-metallic ferromagnetism in V-doped BeS, BeSe, and BeTe*. *J. Supercond. Nov. Magn* 27 (2014), pp. 293–300.
- [9] A. Mokaddem, B. Doumi, A. Sayede, D. Bensaid, A. Tadjer and M. Boutaleb, *Investigations of electronic structure and half-metallic ferromagnets in Cr-doped zinc-blende BeS semiconductor*. *J. Supercond. Nov. Magn* 28 (2015), pp. 157–164.
- [10] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Material design of GaN-based ferromagnetic diluted magnetic semiconductors*. *Jpn. J. Appl. Phys* 40 (2001), pp. L485.
- [11] S.Y. Wu, H. Liu, L. Gu, R. Singh, L. Budd, M. Van Schilfgaarde, M. McCartney, D.J. Smith and N. Newman, *Synthesis, characterization, and modeling of high quality ferromagnetic Cr-doped AlN thin films*. *Appl. Phys. Lett* 82 (2003), pp. 3047–3049.
- [12] R.P. Rao, *The preparation and thermoluminescence of alkaline earth sulphide phosphors*. *J. Mater. Sci* 21 (1986), pp. 3357–3386.
- [13] J. Versluys, D. Poelman, D. Wauters and R. Van Meirhaeghe, *Photoluminescent and structural properties of CaS: Pb electron beam deposited thin films*. *J Phys-Condens Mat* 13 (2001), pp. 5709.
- [14] S. Hakamata, M. Ehara, H. Kominami, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *Preparation of CaS: Cu, F thin-film electroluminescent devices with an emission including purple region*. *Appl. Surf. Sci* 244 (2005), pp. 469–472.
- [15] A. Kravtsova, I. Stekhin, A. Soldatov, X. Liu and M. Fleet, *Electronic structure of MS (M = Ca, Mg, Fe, Mn): X-ray absorption analysis*. *Phys. Rev. B* 69 (2004), pp. 134109.
- [16] R. Jeanloz and T.J. Ahrens, *Equations of state of FeO and CaO*. *Geophys. J. Int* 62 (1980), pp. 505–528.
- [17] H. Zimmer, H. Winzen and K. Syassen, *High-pressure phase transitions in CaTe and SrTe*. *Phys. Rev. B* 32 (1985), pp. 4066.
- [18] P. Richet, H.K. Mao and P.M. Bell, *Static compression and equation of state of CaO to 1.35 Mbar*. *J. Geophys. Res* 93 (1988), pp. 15279–15288.

- [19] H. Luo, R.G. Greene, K. Ghandehari, T. Li and A.L. Ruoff, *Structural phase transformations and the equations of state of calcium chalcogenides at high pressure*. Phys. Rev. B 50 (1994), pp. 16232.
- [20] T. Yamanaka, K. Kittaka and T. Nagai, *B1-B2 transition in CaO and possibility of CaSiO₃-perovskite decomposition under high pressure*. J. Miner. Petrol. Sci 97 (2002), pp. 144–152.
- [21] S. Speziale, S.R. Shieh, and T.S. Duffy, *High-pressure elasticity of calcium oxide: A comparison between Brillouin spectroscopy and radial X-ray diffraction*. J. Geophys. Res 111 (B2) (2006), p. B02203.
- [22] G. Murtaza, R. Khenata, A. Safeer, Z. Alahmed and S.B. Omran, *Shift of band gap from indirect to direct and optical response of CaO by doping S, Se, Te*, Comp. Mater. Sci 91 (2014), pp. 43–49.
- [23] K. Kenmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, *New class of diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements*. Jpn. J. Appl. Phys 43 (2004), pp. L934.
- [24] K. Kenmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase and H. Katayama-Yoshida, *New class of high-TC diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements*. J. Supercond 18 (2005), pp. 37–40.
- [25] V. An Dinh, M. Toyoda, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Exchange interaction and TC in alkaline-earth-metal-oxide-based DMS without magnetic impurities: First principle pseudo-SIC and Monte Carlo calculation*. J. Phys. Soc. Jpn 75 (2006), pp. 093705.
- [26] L. Jun, Y. Xiao-Lan and K. Wei, *Research on new rare-earth half-metallic ferromagnets X₀.75Eu_{0.25}O (X = Ca, Sr and Ba) based on the first-principles calculations*. Solid State Commun 242 (2016), pp. 11–15.
- [27] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev 136 (1964), pp. B864.
- [28] W. Kohn and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev 140 (1965), pp. A1133.
- [29] D.J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, Springer Science & Business Media, New York, 2006.
- [30] Z. Wu and R.E. Cohen, *More accurate generalized gradient approximation for solids*. Phys. Rev. B 73 (2006), pp. 235116.
- [31] F. Tran and P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi-local exchange-correlation potential*. Phys. Rev. Lett 102 (2009), pp. 226401.
- [32] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential*. Phys. Rev. B 83 (2011), pp. 195134.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, in *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, K. schwarz, ed., Techn. Universitaet Wien, Wien, 2001.
- [34] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Phys. Rev. B 13 (1976), pp. 5188.
- [35] F. Murnaghan, *The compressibility of media under extreme pressures*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944), pp. 244.
- [36] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha and K. Schwarz, *Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional*. Phys. Rev. B 75 (2007), pp. 115131.
- [37] A.J. Cinthia, G.S. Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy and K. Iyakutti, *Structural, electronic and mechanical properties of alkaline earth metal oxides MO (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba)*. J. Phys. Chem. Solids 79 (2015), pp. 23–42.

- [38] M.M.A. Salam, *Theoretical study of CaO, CaS and CaSe via first-principles calculations*. Results Phys 10 (2018), pp. 934–945.
- [39] J.A. Santana, J.T. Krogel, P.R. Kent and F.A. Reboredo, *Cohesive energy and structural parameters of binary oxides of groups IIA and IIIB from diffusion quantum Monte Carlo*. J. Chem. Phys 144 (2016), pp. 174707.
- [40] J. Mammone, H. Mao and P. Bell, *Equations of state of CaO under static pressure conditions*. Geophys. Res. Lett 8 (1981), pp. 140–142.
- [41] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Phys. Rev. Lett 77 (1996), pp. 3865.
- [42] J.P. Perdew and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Phys. Rev. B 23 (1981), pp. 5048.
- [43] B. Doumi, A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elkeurti, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer and M. Ishak-Boushaki, *First-principle investigation of half-metallic ferromagnetism in octahedrally bonded Cr-doped rock-salt SrS, SrSe, and SrTe*. Eur. Phys. J. B 88 (2015), pp. 93.
- [44] M. Sajjad, S. Manzoor, H. Zhang, N. Noor, S. Alay-e-Abbas, A. Shaukat and R. Khenata, *The half-metallic ferromagnetism character in Be1-xVxY (Y = Se and Te) alloys: An ab-initio study*. J. Magn. Magn. Mater 379 (2015), pp. 63–73.
- [45] A. Bourega, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede and A. Tadjer, *Electronic structures and magnetic performance related to spintronics of Sr 0.875 Ti 0.125 S*. Opt. Quant. Electron 51 (2019), pp. 385.
- [46] K. Yao, G. Gao, Z. Liu and L. Zhu, *Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: A first-principles pseudopotential study*. Solid State Commun 133 (2005), pp. 301–304.
- [47] G. Gao, K. Yao, E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii, Z. Liu and J. Jiang, *Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles*. Phys. Rev. B 75 (2007), pp. 174442.
- [48] F. Tran and P. Blaha, *Importance of the kinetic energy density for band gap calculations in solids with density functional theory*. J. Phys. Chem. A 121 (2017), pp. 3318–3325.
- [49] R. Whited, C.J. Flaten and W. Walker, *Exciton thermoreflectance of MgO and CaO*. Solid. State. Commun 13 (1973), pp. 1903–1905.
- [50] B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede and A. Tadjer, *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 5 (2015), pp. 92328–92334.
- [51] R. Soulen, J. Byers, M. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. Cheng, P.R. Broussard, C. Tanaka, J. Nowak and J. Moodera, *Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact*. Science 282 (1998), pp. 85–88.
- [52] K. Sato, P. Dederichs, K. Araki, and H. Katayama-Yoshida, *Ab initio materials design and Curie temperature of GaN-based ferromagnetic semiconductors*. Phys. Status Solidi C (2003), pp. 2855–2859.
- [53] K. Sato, H. Katayama-Yoshida and P. Dederichs, *Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first-principles in mean field approximation*. J. Supercond 16 (2003), pp. 31–35.
- [54] H. Akai, *Ferromagnetism and its stability in the diluted magnetic semiconductor (In, Mn) As*. Phys. Rev. Lett 81 (1998), pp. 3002.
- [55] S. Sanvito, P. Ordejón and N.A. Hill, *First-principles study of the origin and nature of ferromagnetism in Ga 1-x Mn x As*. Phys. Rev. B 63 (2001), pp. 165206.
- [56] H. Raebiger, A. Ayuela and R. Nieminen, *Intrinsic hole localization mechanism in magnetic semiconductors*. J. Phys-Condens. Mat 16 (2004), pp. L457.

- [57] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Springer Science & Business Media, Pergamon, 1978.
- [58] U. Verma, S. Sharma, N. Devi, P. Bisht and P. Rajaram, *Spin-polarized structural, electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductors Cd_{1-x}MnxTe in zinc blende phase*. J. Magn. Magn. Mater 323 (2011), pp. 394–399.
- [59] H. Lakhdari, B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, J.P. Araújo, A. Tadjer and M. Elkeurti, *Investigation of the substituting effect of chromium on the electronic structures and the half-metallic ferromagnetic properties of BaO*. J. Supercond. Nov. Magn 32 (2019), pp. 1781–1790.

"التحقيق في أداء الخواص الإلكترونية و المغناطيسية لـ CaO المطعم بواسطة الشوائب المغناطيسية لتطبيقات السبين الإلكترونيك"

المخلص:

في هذه الدراسة ، حددنا الخصائص الهيكلية و الإلكترونية و الشبه المعدنية المغناطيسية للمركبات $Ca_{1-x}Ti_xO$ بتركيزات $x = 0.125, 0.25, 0.5$ و 0.75 باستخدام طرق المبدأ الأول لنظرية الكثافة الوظيفية. تم استخدام تقريب التدرج المعمم لـ: Wu و Cohen (GGA-WC) لحساب العوامل الهيكلية، بينما تم تمييز الهياكل الإلكترونية و الخصائص المغناطيسية بإمكانية Becke-Johnson المعدلة بواسطة Tran-Blaha (TB-mBJ). ثابت الشبكة و معامل الانضغاط و الفجوة غير المباشرة لمركب CaO تتوافق مع النتائج النظرية و التجريبية الأخرى. المركب $Ca_{0.25}Ti_{0.75}O$ للتركيز $x = 0.75$ له طبيعة معدنية حديدية مغناطيسية. المركبات $Ca_{0.875}Ti_{0.125}O$ ، $Ca_{0.75}Ti_{0.25}O$ و $Ca_{0.50}Ti_{0.50}O$ لها عزوم مغناطيسية إجمالية تبلغ $2 \mu_B$ لكل ذرة من Ti و خاصية شبه معدنية مع استقطاب سبيني بنسبة 100٪. بالإضافة إلى فجوات نصف-معدنية كبيرة تقدر بـ: 1.345 eV للتركيز $x = 0.125$. لذلك، فإن المركب $Ca_{1-x}Ti_xO$ ذو التركيز المنخفض من Ti هو نصف-معدني فيرومغناطيسي جيد و يبدو أنه مرشح واعد لتطبيقات السبين الإلكترونيك لأشباه الموصلات. كلمات مفتاحية: البنيات الإلكترونية، النصف-المعدنية الفيرومغناطيسية، السبين الإلكترونيك.

«Investigation de la performance des propriétés électroniques et magnétiques de CaO dopé par les impuretés magnétiques pour les applications de spintronique»

Résumé :

Dans cette étude, nous avons déterminé les propriétés structurales, électroniques et demi-métalliques ferromagnétiques des composés $Ca_{1-x}Ti_xO$ aux concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ et 0.75 en utilisant les méthodes de premier principe de la théorie fonctionnelle de la densité. L'approximation du gradient généralisée de Wu et Cohen (GGA-WC) est utilisée pour calculer les paramètres structuraux, tandis que les structures électroniques et les propriétés magnétiques sont caractérisées par le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran – Blaha (TB-mBJ). La constante de réseau, le module de compressibilité et le gap indirect du matériau CaO sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Le composé $Ca_{0.25}Ti_{0.75}O$ pour la concentration $x = 0.75$ a une nature métallique ferromagnétique. Les composés $Ca_{0.875}Ti_{0.125}O$, $Ca_{0.75}Ti_{0.25}O$ et $Ca_{0.50}Ti_{0.50}O$ ont des moments magnétiques totaux de $2 \mu_B$ par atome de Ti et un caractère demi-métallique avec une polarisation de spin de 100 % ainsi qu'un grand gap demi-métallique de 1.345 eV pour la concentration $x = 0.125$. Par conséquent, le matériau $Ca_{1-x}Ti_xO$ à faible concentration de Ti est un bon ferromagnétique demi-métallique et semble être un candidat prometteur pour la spintronique des semi-conducteurs.

Mots clés : Structures électroniques; Demi-métallique ferromagnétique; Spintronique

«Investigation of the performance of electronic and magnetic properties of CaO doped with magnetic impurities for spintronics applications»

Abstract:

In this study, we have determined the structural, electronic and half-metallic ferromagnetic properties of $Ca_{1-x}Ti_xO$ compounds at concentrations $x = 0.125, 0.25, 0.5$ and 0.75 by employing the first-principle methods of density functional theory. The generalized gradient approximation of Wu and Cohen (GGA-WC) is used to calculate the structural parameters, whereas the electronic structures and magnetic properties are characterized by the accurate Tran–Blaha-modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ). The lattice constant, bulk modulus and indirect gap of CaO compound are in good agreement with other theoretical and experimental results. The $Ca_{0.25}Ti_{0.75}O$ material at concentration $x = 0.75$ has metallic ferromagnetic nature. The $Ca_{0.875}Ti_{0.125}O$, $Ca_{0.75}Ti_{0.25}O$ and $Ca_{0.50}Ti_{0.50}O$ compounds have total magnetic moments of $2 \mu_B$ per Ti atom and a half-metallic character with a spin polarization of 100 % as well as a large half-metallic gap of 1.345 eV for the concentration $x = 0.125$. Therefore, the $Ca_{1-x}Ti_xO$ material with a low concentration of Ti is a true half-metallic ferromagnet and seems to be a promising candidate for semiconductor spintronics.

Key words: Electronic structures; Half-metallic ferromagnetic; Spintronics