

N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès
Faculté des Sciences Exactes
Sidi Bel-Abbès

THÈSE DE DOCTORAT

Présenté par :

M. BELHACHI Soufyane

Spécialité : Physique.

Option : Science des matériaux.

Intitulé

*Étude de premier-principe des propriétés
électroniques et magnétiques des matériaux
III-V dopés par des ions magnétiques*

Soutenu le 2018

Devant le jury composé de :

Président: Mr BOUHAFS Bachir , Prof., (Université de Sidi Bel-Abbès)

Directeur de thèse: Mr LAZREG Abdelkader, Prof., (Université de Sidi Bel-Abbès)

Examineurs: Mr BOUADJEMI Bouabdellah, MCA., (Université de Mostaganem)

Mr ARBOUCHE Omar, MCA., (Université de Saida)

Année universitaire: 2017/2018

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À mes chers parents, beaux parents

À mes frères, sœurs, belles sœurs

À ma famille, mes amis

À tous ce qui me sont chers

À tous ceux qui m'ont soutenue.

Belhachi Soufyane

Remerciment

Avant tout, louange à notre seigneur le tout puissant, le maître de l'univers, d'avoir guidé nos pas, et d'avoir éclairé notre chemin, afin que nous puissions réaliser ce modeste travail.

J'exprime ma gratitude à Monsieur BOUHAFS Bachir directeur du Laboratoire de Modélisation et Simulation en Science des Matériaux (LMSSM), Professeur à l'Université de Sidi-Bel-Abbès pour m'avoir accueilli dans d'excellentes conditions.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur Monsieur LAZREG Abdelkader Professeur à l'université Djilali Liabès de Sidi-Bel-Abbès pour m'avoir accueilli dans son équipe, et avoir encadré ce travail.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur BOUHAFS Bachir, Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à Monsieur BOUADJEMI Bouabdellah Maître de Conférence à l'Université de Mostaganem, et Monsieur ARBOUCHE Omar Maître de Conférence à l'Université de Saida, d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

Je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail et en particulier les membres de notre équipe de recherche.

Pour terminer, j'aimerais enfin remercier mes parents, mes frères et mes sœurs pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté durant toutes ces années et sans qui je ne serais pas là où j'en suis actuellement.

Table des matières

Chapitre I : Introduction (intérêt des matériaux III-V)	3
Référence.....	10
Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	15
II.1. Introduction.....	15
II.2. Equation de Schrödinger	15
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	16
II.4. Approximation de Hartree-Fock :.....	17
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	18
II.5.1. La densité électronique.....	19
II.5.2 L'approche de Thomas-Fermi.....	20
II.5.3. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	21
II.5.4. Approximations de l'énergie d'échange-corrélation.....	22
II.5.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	23
II.5.4.3. Les améliorations sur l'approximation locale	25
a- L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	25
b-Approximation pour les systèmes fortement corrélées (LDA+U).....	25
II.5.5- Résolution numérique des équations Kohn-Sham	27
Référence.....	31
Chapitre III : Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)	
III.1.Introduction.....	34
III.2. La méthode APW.....	34
III.3. La Méthode des ondes planes augmentés linéarisées (FP-LAPW).....	36
III.4. Effet de l'énergie de linéarisation	38

III.5. Amélioration de la méthode FP-LAPW	38
III.6. La Méthode LAPW+LO	38
III.5.2. La méthode APW+lo.....	39
III.6. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	40
III.7. Représentation du potentiel et de densité de charge	41
III.7.1. Détermination du potentiel	41
III.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation	43
III.8. Autres Méthodes.....	44
III.9. La structure du code WIEN2K.....	46
L'organigramme des programmes du code wien2k.....	48
Référence.....	49

Chapitre IV: Résultats et discussions (Les composés binaires)

IV.1. Détails de calculs.....	52
IV.2. les composés binaires.....	57
IV.2.1. Les propriétés structurales (GaN, AlN, EuN, GdN, ErN, TmN,).....	57
IV.2.2. Les propriétés électroniques	67
IV.2.2.1 GaN, AlN	67
IV.2.2.2 EuN.....	69
IV.2.2.3 GdN.....	72
IV.2.2.4 ErN.....	75
IV.2.2.5 TmN.....	78
IV.2.3. Propriétés magnétiques des matériaux binaires.....	81
Référence.....	82

Chapitre V: L'alliage ternaire AlGaIn dopé par des ions de terres rares.....86

V.1 L'alliage ternaire AlGaIn non dopé	86
--	----

V.1.1 Les propriétés structurales.....	86
V.1.2 Les propriétés électroniques.....	90
V.2 L'alliage ternaire AlGa _N dopé par des ions de terres rares.....	93
V.2.1 Les propriétés structurales	93
V.2.2 Les Propriétés électroniques.....	102
V.2.2.1 L'alliage AlGa _N dopé par l'euporium (Eu).....	102
V.2.2. 2 L'alliage AlGa _N dopé par le gadolinium (Gd).....	105
V.2.2. 3 L'alliage AlGa _N dopé par l'erbium (Er).....	108
V.2.2. 4 L'alliage AlGa _N dopé par le thulium (Tm).....	111
V.3 Les propriétés magnétiques.....	114
V.3.1 Le moment magnétique.....	114
Références.....	115
Conclusion.....	119
Résumé	

A decorative blue border shaped like a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side. The scroll is open at the top, showing a light gray interior.

Chapitre I

Introduction

La science des matériaux englobe un certain nombre de domaines, parmi lesquels les polymères, les matériaux composites et les semi-conducteurs. Elle a permis de modéliser des milliers des matériaux avec des caractéristiques spécifiques qui répondent aux besoins d'une industrie en pleine expansion. Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semiconducteurs interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques. L'objectif des travaux de recherche est alors d'élaborer de nouveaux matériaux ayant des propriétés particulières d'émission et d'en étudier les processus radiatifs afin d'en augmenter les rendements d'émission et de les adapter aux applications visées.

Les besoins croissants de stockage de l'information et la nécessité d'un accès rapide aux données sont à l'origine d'une course à la miniaturisation qui a stimulé la recherche de nouveaux dispositifs et composants pour l'électronique de spin. L'électronique de spin, comme son nom l'indique, se démarque de l'électronique classique par l'utilisation du spin de l'électron pour influencer la conductivité du système. La magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance ou GMR) découverte par Albert Fert [1] et P. Grunberg [2] (co-Nobel de physique, 2007), et la magnétorésistance tunnel, sont les premières manifestations de la spintronique.

Le choix des matériaux étudiés s'est porté sur les semi-conducteurs III-V et plus particulièrement sur les nitrures d'aluminium et de gallium et leur alliage AlGaIn pour plusieurs raisons; Durant ces dernières années, le développement des composées III-V a été spectaculaire. En effet, ces composés présentent des performances bien supérieures à celles des semi-conducteurs plus classiques comme le silicium. Ce sont des matériaux de choix pour toutes les applications micro-électroniques et optoélectroniques [3]. Ils constituent tout d'abord une classe des matériaux largement utilisée dans le domaine de l'optoélectronique présentant un spectre d'énergie très étalé et permettent d'obtenir théoriquement toute la gamme des longueurs d'ondes allant du rouge (1.7 à 2eV) au violet (2.8 à 3.2eV) et même à l'ultraviolet lointain (4.2 à 6.3eV), jusque la inaccessible comme ci montre sur la figure (I-1).

Les semiconducteurs diffèrent essentiellement par la nature et la largeur de leur bande d'énergie interdite, nous trouvons parmi eux des matériaux à gap direct tels que le GaN et l'AlN (Figure I-1). L'avantage de ce type de bande interdite est que les transitions des porteurs (électrons ou trous) entre les niveaux énergétiques est directe.

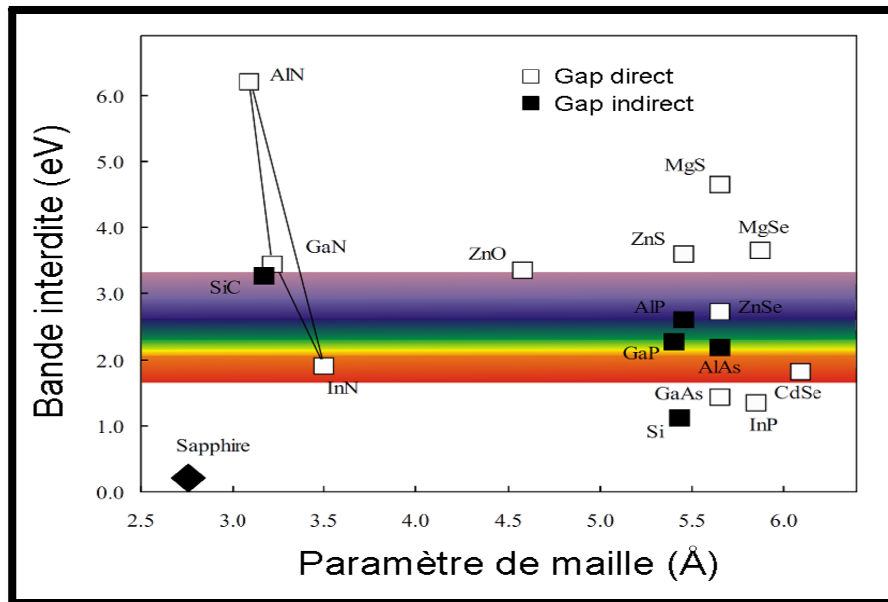


Figure I-1: Energie de la bande interdite en fonction du paramètre de maille à 300 K de différents semiconducteurs.

Leurs efficacité d'émission a permis de les utiliser par exemple pour des applications telles que les diodes électroluminescentes (LED) fortement mises à profit dans le domaine du stockage optique de l'information. Ces derniers présentent des atouts considérables en termes d'efficacité, il n'y a encore pas si longtemps, les LED étaient considérées comme des produits niches sur le marché de l'éclairage générale et comme élément complémentaire aux systèmes existants. Les DELs émettant dans le rouge à base de matériaux III-V ont connues depuis le début des années 60.

Il a fallu cependant attendre les années 90 pour disposer de DELs efficaces émettant dans le bleu et le vert, car ceci a nécessité le développement des semiconducteurs nitrures d'éléments III. Les matériaux II-VI se sont trouvés limités par la faible durée de vie des composants réalisés, du fait des fortes densités de dislocations dans les matériaux obtenus. Les diodes SiC ont été commercialisées par CREE (USA)

entre 1991 et 1994 faute d'alternative intéressante, mais leur luminosité reste faible du fait de la bande interdite du SiC.

Les semiconducteurs peuvent alors trouver des applications dans les affichages couleurs sur écrans plats. D'autre part, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de têtes de lectures capables de lire des données stockées en grande densité (environ quatre fois plus importante que les densités lues par les lasers infrarouge actuels). Les dispositifs à base de nitrure de gallium GaN ont connu un énorme succès au cours de ces dernières années, les gammes de fréquences visées vont de 1GHz à plus de 100GHz d'après la (roadmap d'ITRS) [4]. L'intérêt du GaN pour les applications WIFI (8GHz) a aussi été démontré par Storm, Wang et Chu [5, 6, 7, 8]. En revanche, le matériau lui-même a été découvert dès le début du XXème siècle. Juza et Hahn ont été les premiers à synthétiser le GaN dans les années 1930 en faisant passer de l'ammoniac (NH₃) sur du gallium liquide (Ga) à des températures élevées [9]. Les premiers transistors GaN à effet de champ (Metal Semiconductor Field Effect Transistors MESFET) et à hétérostructure (High Electron Mobility Transistors HEMTs) produits par MOCVD sur substrats de saphir furent fabriqués respectivement en 1993 et en 1994, par Khan *et al.* [10, 11]. En 1993, Nakamura *et al.* ont donné naissance à la première LED bleu GaN [12].

Concernant le nitrure d'aluminium ; la phase AlN würtzite possède une très grande vitesse de propagation acoustique, ce qui le rend tout à fait intéressant pour la fabrication de dispositifs acoustiques et pour des résonateurs sous forme de films minces [13, 14]. Ce matériau est de ce fait utilisé pour son caractère isolant électrique pour le "packaging" de composants dans des circuits électroniques intégrés de haute puissance [15, 16], il possède la largeur de bande interdite directe la plus élevée de tous les nitrures III-V (6,2 eV dans le cas du monocristal). Cette propriété permet d'envisager pour ce matériau, des applications dans les domaines de l'émission de rayonnement très énergétique ultraviolet (UV) et bleu et la réalisation de diodes blanches. Avec son gap de 6.28eV, il donne lieu à une transparence optique sur une large gamme spectrale allant de l'infrarouge à l'ultraviolet [17].

L'intérêt pratique des semi-conducteurs III-V est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par substitution partielle de l'un des éléments par un autre élément de la même colonne. En 1999, Daumiller et al. ont ainsi démontré un HEMT constitué d'une hétérostructure AlGa_xN/GaN sur substrat de saphir fonctionnant jusqu'à 750°C, température au-delà de laquelle certains éléments du dispositif, notamment les contacts ohmiques, étaient dégradés thermiquement [18]. L'alliage Al_xGa_{1-x}N sert souvent de barrière de confinement dans les structures optoélectroniques à base de nitrures. La connaissance de ses propriétés et la maîtrise de sa croissance sont des objectifs impératifs, pour développer de nouveaux composants en particulier dans le domaine de l'UV lointain. L'alliage AlGa_xN joue un rôle très important dans l'électronique et dans le domaine de l'optoelectronique [19, 20]. Jusqu'à présent, les propriétés magnétiques de DMS à base de AlGa_xN ont été rarement rapportées [21, 22]. Il a également été montré que le Tm dopé par Al_xGa_{1-x}N exhibe un ferromagnétisme à la température ambiante à partir de deux électrons non appariés des états 4f [23]. Dorenbos et Van derKolk [24] ont développé une méthode pour établir l'énergie fondamentale des états 4f des lanthanides divalents et trivalents dans les alliages du AlGa_xN relative à la bande de valence et la bande de conduction. Leur démarche prédit que la bande de transfert de charge, du Tm³⁺ au Tm²⁺, se situe à peu près à 1.44 eV en dessous de la bande de conduction dans le AlN dopé par Tm.

L'émission de lumière peut également être obtenue dans des matériaux dopés avec des éléments chimiques émetteurs de lumière. Les ions de terres rares ou les métaux de transition sont de bons candidats pour obtenir cette fonctionnalité. Récemment, depuis une vingtaine d'années, la luminescence des terres rares suscite un vif intérêt dans le domaine de l'optoélectronique. Les télécommunications optiques sont une application importante. Les semi-conducteurs III-N dopés avec des terres rares ont été largement étudiés ces dernières années afin de développer des dispositifs photo-électroniques, qui combinent les propriétés électroniques des semi-conducteurs III-N avec les caractéristiques de luminescence des ions terres rares [25-27]

Les éléments de la série des lanthanides du cérium (numéro atomique 58) à l'ytterbium forment un groupe d'éléments chimiques similaires qui ont en commun la couche électronique interne 4f partiellement remplie. Ces éléments sont connus pour émettre de la lumière à des longueurs d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Au vu du nombre des terres rares et des possibilités de leurs transitions, les émissions couvrent un large domaine de longueur d'onde. La configuration électronique des lanthanides pourra s'écrire, en désignant par [Xe] celle du xénon: $[Xe] 6s^2 5d^1 4f^n$ où n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium. Les terres rares sont caractérisées par une couche électronique 4f incomplète. Ces terres rares (TR) adoptent habituellement un état ionique $3+$ (TR^{3+}) qui résulte de l'ionisation des électrons 5d et 6s.

Les propriétés optiques des terres rares ont ainsi été mises à profit très rapidement, après la démonstration du premier laser à rubis ($Al_2O_3 :Cr^{3+}$) en 1960 par Maiman [28], avec la réalisation dès l'année suivante de lasers à base de verres dopés Nd^{3+} [29]. L'intérêt des terres rares réside aussi dans leurs propriétés magnétiques et surtout luminescences. Les ions sont utilisés comme milieu actif dans plusieurs matrices solides à cause de leurs nombreuses transitions radiatives dans le visible et le proche infrarouge [30, 31]. L'émission stimulée de l'ion Eu^{3+} autour de 620 nm a également été observée [32].

La figure I-2 montre la localisation des longueurs d'onde émises par des couches de GaN dopées par Eu, Er et Tm, dans le diagramme de chromaticité de la CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). Les couleurs contenues par le triangle défini par les trois points peuvent être obtenues par combinaison de ces émissions primaires en faisant varier leurs intensités respectives. L'effet laser à température ambiante a ensuite été rapporté dans GaN dopé Eu en 2004 [33].

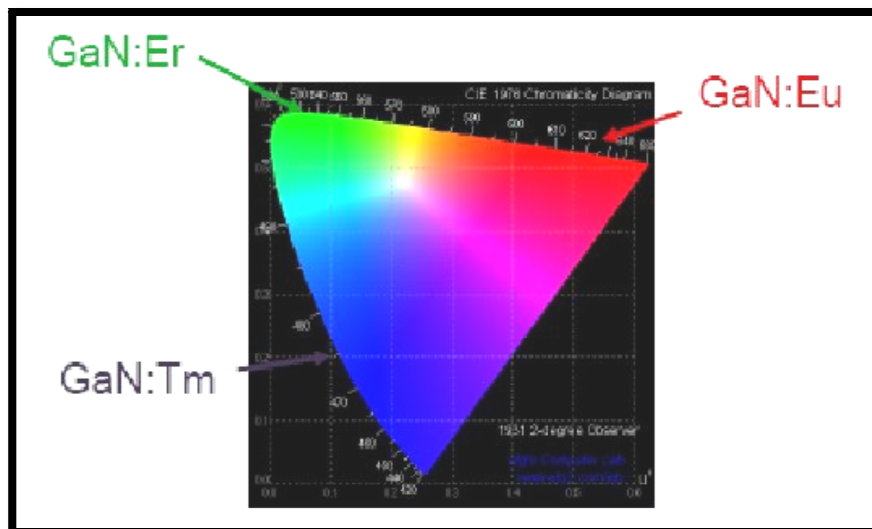


Figure I-2: Diagramme de chromaticité xy de la CIE, sur lequel la luminescence des TRs Eu, Er et Tm dans GaN a été localisée.

Les ions Er^{3+} , par exemple, sont susceptibles d'émettre des transitions à la fois dans le visible et à $1.5 \mu\text{m}$ [34]. La luminescence constitue l'une des propriétés les plus intéressantes de l'erbium et de l'ensemble des terres rares en général. Première observation de luminescence de l'Er implanté dans des nitrures date de 1994 [35]. Le dopage de l'AlN (ou du GaN) avec de l'Er est intéressant ; Sur l'ensemble des études réalisées la luminescence du GaN et de l'AlN dopés avec des terres rares, une équipe chinoise s'est penchée sur le cas du nitrure d'aluminium dopé à l'erbium [36] mais aussi à l'euporium (Eu) [37] et à d'autres terres rares.

Le dopage de l'AlN avec diverses autres TR permet d'obtenir des émissions dans tout le domaine visible tel que le bleu (Ce, Tm), le vert (Er, Tb) et le rouge (Sm, Eu) [38-41] ainsi que dans l'UV. Il a également été montré que le GaN dopé par Eu et l'alliage InGaN dopé par Er émettent dans le rouge et l'infrarouge [42-44]. Koizumi et al. [45] ont reporté l'étude du dopage de l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ par épitaxie, ils ont trouvé que l'intensité de la photoluminescence augmente avec l'augmentation de la composition d'aluminium et atteint sa valeur maximale à $x=0.24$.

L'objectif de cette étude est une investigation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux GaN, AlN et leur alliage AlGaN dopé par des ions de terres rares. Cette thèse se compose de cinq chapitres;

* Dans un premier temps, nous donnerons une description assez générale de l'électronique de spin (ou spintronique) et quelques généralités sur les matériaux étudiés.

* Après cette introduction, nous représentons dans le deuxième chapitre la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

* Le chapitre III sera consacré au formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

* Le quatrième chapitre contient nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs binaires GaN, AlN, EuN, ErN, TmN et GdN.

* Pour comprendre les effets de l'incorporation des ions de terres rares (Eu, Gd, Er, Tm) dans l'alliage AlGa_N, le cinquième chapitre présente les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage AlGa_N dopé par des ions de terres rares (Eu, Er, Gd, Tm). Enfin nous terminons cette thèse par une conclusion.

Références

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett* **61**, 2472 (1988).
- [2] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [3] F.E. Cimilli et al, *Physica B*. 404 ,1558 (2009)
- [4] ITRS, Roadmap ITRS (2008)
- [5] D. Storm, D. Katzer, J. Roussos, J. Mittereder, R. Bass, S. Binari, D. Hanser, E. Preble, and K. Evans, *Journal of crystal growth*. 301, 429 (2007)
- [6] X. Wang, T. Chen, H. Xiao, C. Wang, G. Hu, W. Luo, J. Tang, L. Guo, and J. Li, *Solid State Electronic*, 42, 926 (2008)
- [7] Y.-F. S. Wu, A. Moore, M. Smith, R. Sheppard, S. Chavarkar, P. Wisleder, T. Mishra, and U. Parikh, *IEEE Elect. Dev. Letters*, 25, 117 (2004)
- [8] K. Chu, P. Chao, M. Pizzella, R. Actis, D. Meharry, K. Nichols, R. Vaudo, X. Xu, J. Flynn, J. Dion, and G. Brandes, *IEEE Elec. Dev. Lett.* 25, 596 (2004)
- [9] R. Juza and H. Hahn, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 239, 282 (1938)
- [10] M. A. Khan, J. N. Kuznia, A. R. Bhattarai, and D. T. Olson, *Applied Physics Letters*, 62, 1786 (1993)
- [11] M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, W. J. Schaff, J. W. Burm, and M. S. Shur, *Applied Physics Letters*, 65, 1121 (1994)
- [12] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Japanese Journal of Applied Physics*, 32, No. 1A/B, pp. L8–L11, (1993)

- [13] N.Q. Danh, K.H. Monz, H.K. Pulker, Thin Solid Films 257, 116 (1995)
- [14] I.H. Kim, S.H. Kim, Thin Solid Films 253, 47 (1994)
- [15] J. Qiu, Y. Hotta, K. Watari, K. Mitsuishi, M. Yamazaki, Journal of the European Ceramic Society, 26, 385 (2006)
- [16] W. Werdecker, F. Aldinger, IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Techol., CHMT-7, 399 (1984) 399
- [17] N. Nepal, J. M. Zavada, D. S. Lee, and A. J. Steckl; Applied Physics Letters 93, 061110, (2008)
- [18] I. Daumiller, C. Kirchner, M. Kamp, K. J. Ebeling et E. Kohn, IEEE Elec. Dev. Letters, 20, 448 (1999)
- [19] D. Ji, Y. Lu, B. Liu, G. Jin, G. Liu, Q. Zhu, Z. Wang, J. Appl. Phys. 112, 024515 (2012)
- [20] M. Shatalov, W. Sun, A. Lunev, X. Hu, A. Dobrinsky, Y. Bilenko, J. Yang, M. Shur, R. Gaska, C. Moe, G. Garrett, M. Wraback, Appl. Phys. Express 5, 082101 (2012)
- [21] R.M. Frazier, G.T. Thaler, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, M.L. Nakarmi, K.B. Nam, J. Y. Lin, H.X. Jiang, J. Kelly, R. Rairigh, A.F. Hebard, J.M. Zavada, R.G. Wilson, Journal of Applied Physics 94, 4956 (2003)
- [22] C.H. Yin, C. Liu, D.Y. Tao, Y.P. Zeng, Frontiers of Materials Science 6, 366 (2012)
- [23] Nepal, N., Bedair, S.M., El-Masry, N.A., Lee, D.S., Steckl, A.J., Zavada, J.M.: Appl. Phys. Lett. **91**, 222503 (2007)

- [24] P. Dorenbos and E. van der Kolk, Opt. Mater. 30, 1052 (2008); Opt. Mater. 30, 1052 (2008).
- [25] M. Thaik, U. Hömmerich, R.N. Schwartz, R.G. Wilson, J. M. Zavada, Appl. Phys. Lett. 71, 2641(1997)
- [26] J. Steckl, M. Garter, R. Birkhahn, J. Scofield, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2450.
- [27] H.J. Lozykowski, W.M. Jadwisieniczak, I. Brown, Appl. Phys. Lett. 74, 1129 (1999)
- [28] T.H. Maiman, Nature, **187**, 493 (1960)
- [29] E. Snitzer, Physical Review Letters, **7**, 444 (1961).
- [30] B. R. Judd, phyc. Rev. 124, 750(1962)
- [31] G.S.Offelt ,J.Chem.Phys. 37, 511 (1962)
- [32] A.J. Steckl, J.H. Park, J.M. Zavada, Materials Today, **10**, 20 (2007).
- [33] J.H. Park and A.J. Steckl, Appl. Phys. Lett. **85**, **4588** (2004)
- [34] A.R. Zanatta, C.T.M. Riberio, Appl. Phys. Lett. 98, 8 (2005)
- [35] R. G. Wilson, R. N. Schwartz, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. Newman, M. Rubin, T. Fu et J. M. Zavada, Applied Physics Letters. 65, 992 (1994)
- [36] F. S. Liu, Q. L. Liu, J. K. Liang, J. Luo, H. R. Zhang, Y. Zhang, B. J. Sun et G. H. Rao, Journal of Applied Physics, 99, 053515 (2006)
- [37] F. S. Liu, H. W. Dong, Q. L. Liu, J. K. Liang, J. Luo, Y. Zhang, L. T. Yang et G. H. Rao, Optical Materials, 28, 1029(2006)
- [38] J. W. Lim, W. Takayama, Y. F. Zhu, J. W. Bae, J. F. Wang, S. Y. Ji, K. Mimura, J. H. Yoo et M. Isshiki, Materials Letters, 61, 3740 (2007)

- [39] S. B. Aldabergenova, A. Osvet, G. Frank, H. P. Strunk, P. C. Taylor et A. A. Andreev, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299, 709 (2002)
- [40] R. Weingartner, O. Erlenbach, A. Winnacker, A. Welte, I. Brauer, H. Mendel, H. P. Strunk, C. T. M. Ribeiro et A. R. Zanatta, *Optical Materials*, 28, 790 (2006)
- [41] J. W. Lim, W. Takayama, Y. F. Zhu, J. W. Bae, J. F. Wang, S. Y. Ji, K. Mimura, J. H. Yoo et M. Isshiki, *Current Applied Physics*, 7, 236 (2007)
- [42] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, Y. Fujiwara, *Appl. Phys. Express* 2, 071004 (2009)
- [43] H. Sekiguchi, Y. Takagi, T. Otani, R. Matsumura, H. Okada, A. Wakahara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013).
- [44] R. Dahal, C. Ugolini, J.Y. Lin, H.X. Jiang, J.M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* 97, 141109 (2010).
- [45] A. Koizumi, K. Kawabata, D-g. Lee, A. Nishikawa, Y. Terai, H. Ofuchi, T. Honma, Y. Fujiwara, *Optical Materials* 41, 75 (2015)



Chapitre II

***Théorie de la fonctionnelle de la
densité (DFT)***

II.1. Introduction:

Les simulations numériques sont un rapport fondamental à l'interprétation des expériences. L'étude quantique d'un système soumis à un potentiel indépendant du temps est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, associée à l'ensemble des particules qui constituent le solide [1]. Cependant la résolution de cette équation devient rapidement très complexe. Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, pour cela plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir (envisager) de nouveaux matériaux. Malheureusement, l'équation de Schrödinger n'est soluble exactement que pour des systèmes atomiques ou moléculaires ne comprenant qu'un seul électron. Pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit se contenter d'une solution approchée. Dans ce chapitre nous exposons brièvement les fondements de la DFT.

II.2. L'équation de Schrödinger:

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et 2n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante :

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

Dans laquelle H représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps, dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) s'écrit :

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

L'hamiltonien total est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons et des noyaux (T_e) et (T_n) respectivement, terme potentiel d'attraction électrons-noyaux (V_{n-e}), et terme potentiels des répulsions inter-électronique et internucléaire (V_{e-e}), (V_{n-n}) respectivement.

Chapitre II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Cet opérateur peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^M \sum_{I>J}^M \frac{1}{r_{IJ}} \quad (\text{II-3})$$

Afin de prendre correctement en compte la structure électronique des différents atomes, D'autres types de modèles sont définis directement à partir des premiers principes de la mécanique quantique. A titre d'exemple un solide constitue de l'ordre de 10^{25} électrons qui mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique, la complexité de ce problème serait trop important pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification. Les calculs *ab-initio* sont donc de plus en plus fréquemment utilisés pour paramétriser les champs de forces utilisés dans les modèles classiques, et pour simplifier ce problème on adopte certaines approximations.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer:

Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, En d'autres termes, on peut donc approximativement admettre que la configuration électronique se trouve relaxée dans son état fondamental à chaque "étape" du déplacement des ions, donc les vibrations du cœur (noyau) supposée fixes. d'où la notion adiabatique, Cette hypothèse est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer [2]. Dans ce contexte l'énergie cinétique des noyaux est nulle. Compte tenu de cette hypothèse, l'hamiltonien total s'écrit:

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{\text{ext}} \quad (\text{II-4})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer a permis une avancée dans la façon d'envisager ce problème, mais elle fait toujours intervenir une fonction d'onde à plusieurs électrons. Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène.

II.4. Approximation de Hartree-Fock:

L'approximation Hartree [3] est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. c'est une description dans laquelle les électrons sont des particules indépendantes obéissant au principe d'exclusion de Pauli (deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment). En première approximation, les électrons sont traités comme statistiquement indépendants, cela revient à réécrire la fonction d'onde de plusieurs électrons sous la forme.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n) \quad (\text{II-5})$$

$i=1,2,3,\dots,n$.

r_i correspond à la position de l'électron (i).

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit:

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II-6})$$

$$\text{Ou} \quad H_i = \sum \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II-7})$$

Tel que :

$U_i(r_i)$: L'énergie potentielle de l'électron (i).

$V_i(r_i)$: Le champ effectif de Hartree

avec

$$V_{\text{eff}}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (\text{II-8})$$

et donc l'équation de Schrödinger devient:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{\text{eff}}(r) = E \psi_i(r) \quad (\text{II-9})$$

Cette approximation réduit grandement la quantité d'information comprise dans la fonction d'onde, elle utilise un déterminant de Slater, lequel respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde des fermions, pour représenter la fonction d'onde du système. La

Chapitre II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater [4] de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\Psi_2(2) \dots\dots\dots & \Psi_1(N) \\ \Psi_2(1)\Psi_2(2) \dots\dots\dots & \Psi_2(N) \\ \vdots & \vdots \\ \Psi_N(1)\Psi_N(1) \dots\dots\dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-10})$$

La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable, Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour les systèmes dépassant les petits ensembles de molécule.

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité:

L'énergie du système calculée dans l'approximation de Hartree-Fock ne coïncide pas avec l'énergie réelle, en effet l'absence autour de chaque électron, d'une zone d'exclusion pour les électrons de spin contraire, ou trou de Coulomb, entraîne une surestimation des répulsions inter-électroniques. Dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes ab initio est la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elles, elle peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $n_0(r)$. a pour but essentiel de calculer la densité électronique et l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction dans son état fondamentale. Le but des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de connecter la densité avec l'énergie. Cette théorie offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique et l'énergie totale du système exactement. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de

Chapitre II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Thomas [5] et Fermi [6] en 1927, les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant cette défaut fut corrigé par Dirac [7] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, il ne leur permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Puisque 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, la DFT constitue aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide. La DFT découle de deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8]. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie (la densité électronique).

II.5.1. La densité électronique:

L'expression de la densité électronique est le point de départ de la DFT, Par définition la densité électronique est la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire ($d\tau$) défini par r , donné par:

$$\rho(x_1)dx_1 = N \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2, \dots, dx_N \quad (\text{II-11})$$

L'intégration sur la coordonnée de spin σ_1 permet de définir la densité électronique:

$$\rho(r_1) = \int \rho(x_1) d\sigma_1 \quad (\text{II-12})$$

l'intégration de la densité électronique par rapport à r_1 (coordonnée spatiale associée à l'électron 1) permet de retrouver le nombre d'électrons :

$$\int \rho(r_1) dr_1 = N \quad (\text{II-13})$$

$$\rho(r \longrightarrow \infty) = 0$$

C'est une quantité positive, elle s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur l'espace. Plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées (Thomas-Fermi, X_α) car la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique.

II.5.2. L'approche de Thomas-Fermi:

Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. L'idée originale de la DFT a vu le jour dans les travaux de Thomas [10] et Fermi [11] en 1927. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel $\mathbf{R}^3$. Cette approche consiste à subdiviser le système inhomogène en petits boîtes, i.e. en volume élémentaire dr , dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. Ici le potentiel est défini par l'action des noyaux ($V_{ext}(r) = -\frac{Z_{nuc}}{r}$) ainsi que par l'action électronique des électrons en r_2 sur ceux en r_1 :

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + V_{ee}(r_1, r_2) \quad (II-14)$$

La complexité de la solution de Thomas-Fermi provient du terme de répulsion inter-électronique. Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn. L'hamiltonien générale est composé de trois parties :

$$H = T + V + U \quad (II-15)$$

Où : T, V, U correspond respectivement aux énergies cinétique, potentiel, d'interaction de Hartree.

$$\text{Avec } T = -\sum_{i=1}^N \nabla^2 \quad (II-16)$$

$$V = \sum_{i=1}^N V_{ext}(r_i) \quad (II-17)$$

$$U = \sum_{i \neq j=1}^N V_{el-el}(r_i - r_j) \quad (II-18)$$

II.5.3. Théorie de la fonctionnelle de densité de Hohenberg-Kohn-Sham:

En résolvant une équation de type Schrödinger à une particule appelée équation de Kohn-Sham, Kohn et Sham [9], déterminèrent une méthode de calcul de la densité électronique et également de l'énergie totale d'un système de N particules en interaction. Ces calculs, basés uniquement sur les équations de la mécanique quantique, tirent leur nom de l'absence présumée de tout paramètre ajustable dans leur formulation. Le problème de N électrons en interaction étant ramené à celui de N électrons n'interagissant pas mais évoluant dans un potentiel effectif.

Hohenberg et Kohn [8] ont prouvé que pour un tel système, la fonction d'onde de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique, $E = E(\rho)$, la fonctionnelle énergie s'exprime:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II-19})$$

tel que:

$T[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{ee}[\rho]$ le potentiel d'interaction et $V_{ext}[\rho]$ le potentiel externe. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonction d'onde utilisée pour construire la densité, de plus on remarque que cette fonctionnelle est universelle pour les systèmes électroniques.

$$V_{ext}[\rho] = \int_{R^3} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-20})$$

$V_{ext}[\rho]$ est donc non-universelle et discrimine atomes, molécules et solides. Elle se base sur deux théorèmes :

Second Théorème:

"Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamentale".

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{II-21})$$

Chapitre II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Il existe donc une correspondance univoque entre la densité électronique et le potentiel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$. Le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-22})$$

Si le potentiel extérieure change, la densité change aussi, est une fonctionnelle inconnu à cause de $E_{xc}(r)$ (l'énergie d'échange et de corrélation), comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int n(\vec{r})d^3r = N_e$. Dans ce contexte la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[n]$. Autrement dit on a besoin de proposer une formule pour E_{xc} , alors on y obligé de passer par des approximations. Cependant ces théorèmes ne permettent pas de construire l'application $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \psi[\rho]$ qui permet de déterminer $F_{HK}[n]$, et ne donnent aucune indication quant à la forme de la fonctionnelle de densité $E[\rho]$, ce qui implique que l'utilité de la DFT est dépendante de la découverte d'approximations "exactes".

II.5.4. Approximations de l'énergie d'échange-corrélation:

Dans l'approche de Kohn Sham toute la complexité du problème à N corps est rejetée dans E_{xc} qui contient les effets des interactions électron-électron au delà du terme de Hartree. La forme explicite de E_{xc} comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue ; Certaines approximations devront alors être utilisées pour aboutir à une solution.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations, La plus simple consiste à supposer que $E_{xc}[\frac{1}{2}]$ est une fonctionnelle locale de la densité (LDA).

II.5.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA):

La philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Rappelons que l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi. il est bien connu dans un système homogène que:

$$T_s^{\text{hom}}(n) = (3\hbar^2/10m) (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{II-23})$$

avec n est constante.

On peut approximer localement l'énergie cinétique par unité de volume dans un système inhomogène avec $n = n(r)$ comme suit:

$$T_s(r) = T_s^{\text{hom}}[n(r)] = (3\hbar^2/10m) (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{II-24})$$

Et par intégration sur tout l'espace l'énergie cinétique totale du système est comme suit:

$$T_s^{\text{LDA}}[n(r)] = \int d^3r T_s^{\text{hom}}[n(r)] = (3\hbar^2/10m) (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (\text{II-25})$$

La valeur trouvée pour l'énergie cinétique avec $T_s[n] \approx T_s^{\text{LDA}}[n]$ était très inférieure à celle trouvée par traitement de T en termes d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, et donc le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA.

De manière générale on pose:

$$E_{xc}^{\text{LDA}} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II-26})$$

Où $\varepsilon_{xc}(r)$ est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par l'électron. tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [10] et ensuite paramétré en différentes formes [11].

Dans laquelle on introduit une approximation par une fonction locale de la densité, qui est habituellement celle de l'énergie du gaz d'électron uniforme. Cette approximation

Chapitre II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $n(r)$. Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement.

En ce qui concernent les systèmes magnétiques, La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA où S désigne le spin électronique, l'introduction de ce dernier dans l'équation (II-21) en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin possible, la LDA conduit naturellement à la LSDA (Local Spin Density Approximation). Où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] dr \quad (II-27)$$

L'approximation LSDA donne une énergie d'échange et de corrélation qui est généralement sous-évaluée d'environ 10% pour tous les atomes, molécules et solides. Elle est également bien adaptée pour des calculs ne demandant pas de grandes précisions, mais sera cependant insuffisante dans le cas contraire.

La LSDA est une approximation ab-initio, par construction elle est exacte pour les systèmes à distribution électronique homogène et une bonne approximation pour ceux où la variation de la densité électronique est suffisamment lente (systèmes électroniques itinérants).

En générale la LDA et la LSDA fonctionnent bien pour les propriétés structurales, c.à.d. qu'elle permet de déterminer correctement les variations de l'énergie avec la structure cristalline bien qu'il surestime l'énergie de cohésion. Elle donne de bon paramètres de mailles à quelques pourcents (1-4%) près pour la majorité des solides.

II.5.4.2. Les améliorations sur l'approximation locale:

a- L'approximation du Gradient Généralisé (GGA):

Cette approximation est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Cette approche améliore de manière significative la description des états fondamentaux des atomes légers, molécules et solides et donne généralement des paramètres de maille à l'équilibre et des bandes interdites plus important que la LDA.

La GGA (*generalized gradient approximation*) [12] qui introduit une combinaison entre les termes locaux et en gradient, donne de meilleurs résultats pour les gaps énergétiques et les éclatements de bande dans les oxydes ou les fluorures des métaux de transition.

La généralisation du gradient étendu (GGA) fait référence aux différentes fonctions proposées pour modifier le comportement aux forts gradients tout en préservant les propriétés désirées. Le terme E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et son gradient sous la forme suivante:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(r) \mathcal{E}_{xc}[n, \nabla_n] d^3r \quad (II-28)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\mathcal{E}(n(r), \vec{\nabla}_n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof [13] en 1996.

b- Approximation pour les systèmes fortement corrélés (LDA+U):

La LDA a prouvé son efficacité pour les systèmes peu carrelés. Néanmoins les matériaux fortement corrélés sont des exemples où la LDA est incapable de décrire l'état fondamental. Une autre approche pour aller au-delà de l'approximation de la densité locale et aussi de l'ajout du gradient de la densité, est d'ajouter un terme de Hubbard dans la fonctionnelle LDA. On appelle cette fonctionnelle LDA+U [14-16].

Chapitre II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Le principe consiste à ajouter aux fonctionnelles LDA ou GGA un terme correctif qui décrit les répulsions entre électrons fortement localisées. Cette interaction additionnelle n'est alors appliquée qu'entre les orbitales à fort caractère atomique localisées sur un même site. L'idée fondamentale de cette théorie consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système localisé (type Hubbard), en considérant les électrons « d » et « f » comme plutôt localisés [17]. Les corrélations électroniques sont donc trop importantes pour être traitées dans le cadre de la DFT. Pour chacune des orbitales, un terme supplémentaire est ajouté en utilisant un paramètre ajustable. Celui-ci tient compte de l'interaction coulombienne entre électrons afin d'obtenir le bon gap.

En effet lorsque le matériau contient des atomes avec des états très localisées on peut obtenir des pics très étroits, d'origine atomique, dans la densité d'état, ou encore des résonances dans la fonction spectrales, liés à des effets à N corps tel que l'effet Kondo. Bien que la LDA fournisse une bonne approximation pour l'énergie d'interaction moyenne de coulomb, elle ne décrit pas correctement les interactions fortes coulombiennes et d'échange entre les électrons. En réalité lorsque les électrons sont très localisés, il existe deux sous bandes¹ séparées par une énergie de l'ordre de U , l'interaction Coulombienne moyenne écrantée.

Pour décrire les systèmes fortement corrélés, au niveau d'un champ moyen statique, la méthode la plus répandue est la LDA+U [18] ; dans ce cas l'écrantage n'est pas explicitement décrit et on utilise des paramètres empiriques pour en tenir compte. Si on note EDC l'énergie d'échange-corrélations des électrons du sous espace d traité dans l'approximation de la LDA, on a:

$$E = E_{LDA}[\rho] - E_{DC}[\hat{n}^\sigma] + E_U[\hat{n}^\sigma] \quad (II-29)$$

$\hat{n}$ est la matrice densité dans le sous-espace d , E est l'énergie totale de notre modèle, Les termes E_U et E_{DC} sont fonctionnelle de la matrice de densité $\rho^\sigma(r)$, Contrairement à la l'énergie LDA qui est une fonctionnelle de la densité.

Le paramètre U représente la moyenne des termes de répulsion coulombienne entre les différentes orbitales $3d$ d'un même site (différents).

Chapitre II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Cette méthode est basée sur un hamiltonien de la forme:

$$\hat{H}_{\text{Hubbard}} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (\text{II-30})$$

ou $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier, J représente l'énergie d'échange écrantée.

Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin (Dudarev et al. [1998, 1997a]) est obtenue :

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m\sigma}^2) \quad (\text{II-31})$$

Les orbitales f occupées sont donc stabilisées par le terme $-(U - J)/2$ et les orbitales f vides sont déstabilisées en énergie par $(U - J)/2$.

Les seuls inconvénients de cette approche sont l'introduction d'un paramètre ajustable, U , qui mesure l'ampleur de la répulsion entre deux électrons d'un même site et le fait que la fonctionnelle est maintenant dépendante des orbitales auxquelles sont appliquées le terme de Hubbard. La philosophie du LDA+U consiste alors à choisir des valeurs pour U et J et de les utilisées pour paramétrer les intégrales de Slater. On peut donc dire que comparée aux fonctionnelles LDA et GGA, la LDA+U décrit un couplage plus grand entre les électrons pour les orbitales localisées. Cette approche peut aussi être appliquée à la GGA, en particulier la PBE, ce qui donne lieu à la GGA+U.

II.5.5. Résolution numérique des équations Kohn-Sham:

Il est nécessaire de décrire et d'exprimer les fonctions d'ondes mono-électroniques φ_i comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonction de base pour pouvoir résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham. Dans l'approche de Kohn-Sham toute la complexité du problème à N corps est rejetée dans Exc qui contient les effets des interactions électron-électron au delà du terme de Hartree.

Chapitre II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'équation fondamentale de la DFT, s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn selon l'équation:

$$\mu = V_{\text{eff}}(\vec{r}) + \delta T_s[\rho(\vec{r})] / \delta \rho(\vec{r}) \quad (\text{II-32})$$

Dans laquelle le potentiel effectif formulé en tant que fonctionnel de la densité électronique est donné par: E_H

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(\vec{r}) &= V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + [\delta E_H[\rho(\vec{r})] / \delta \rho(\vec{r})] + [\delta E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] / \delta \rho(\vec{r})] \\ &= V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II-33})$$

ou $V_{\text{XC}}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$ par rapport à $\rho(\vec{r})$:

$$V_{\text{XC}}(r) = \delta E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] / \delta \rho(\vec{r}) \quad (\text{II-34})$$

avec

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-35})$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est ainsi de la forme:

$$[(-\hbar^2/2) (\nabla^2 \vec{r}_i / m_e) + V_{\text{eff}}(\vec{r})] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-36})$$

avec

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + V_{\text{XC}}(r) \quad (\text{II-37})$$

Les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (\text{II-38})$$

Où $\phi_{\alpha}(\vec{r})$ sont les coefficients de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. La solution de l'équation de Kohn-Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ qui minimisent l'énergie. Etant donné un choix de base, les coefficients d'expansion sont les seules variables du problème, les densités dépendant, quant à elles, uniquement du choix de la base. Puisque l'énergie total est, dans la DFT, une variable, la solution aux équations Kohn-Sham auto-cohérentes illustré par l'organigramme de la figure II-1 permet de déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui la minimisent.

Chapitre II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Les calculs effectués dans la DFT nécessitent l'optimisation des $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge.

$$(H - E_i O)C_i = 0 \quad (\text{II-39})$$

Où H est l'hamiltonien de Kohn-Sham et O la matrice de recouvrement.

Après le calcul des coefficients, on utilise les valeurs propres à une particule pour éliminer le terme fonctionnel de l'énergie cinétique T . On peut alors écrire l'énergie comme suit:

$$E[\rho] = E_{\text{NN}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] + \sum_{occ} E_i - \int d^3r \rho(\vec{r})(V_{\text{XC}}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_{\text{H}}(\vec{r})) \quad (\text{II-40})$$

Les équations de Kohn-Sham sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{\text{XC}}[n]$. Ces équations diffèrent des équations de Hartree par le terme. D'un point de vue pratique on part d'un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$, on calcule les fonctions $\psi_i(r)$ en résolvant l'équation (II-36) on en déduit la densité $n(r)$ à partir de l'équation (II-35) puis un nouveau potentiel effectif à partir de l'équation (II-37), qui est en général différente du potentiel d'entrée. Ce procédé est itéré jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte (V_{eff} ne varie plus). En principe, si l'expression exacte de $E_{\text{XC}}[n]$ était connue, la densité $n(r)$ et l'énergie totale E seraient exactes. Malheureusement, comme il est impossible de donner une expression de $E_{\text{XC}}[n(r)]$ il est indispensable de recourir à une approximation pour définir la fonctionnelle $E_{\text{XC}}[n(r)]$. Les équations de Kohn-Sham sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation de E_{XC} . De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de $n(r)$ et de E si E_{XC} était connue avec précision.

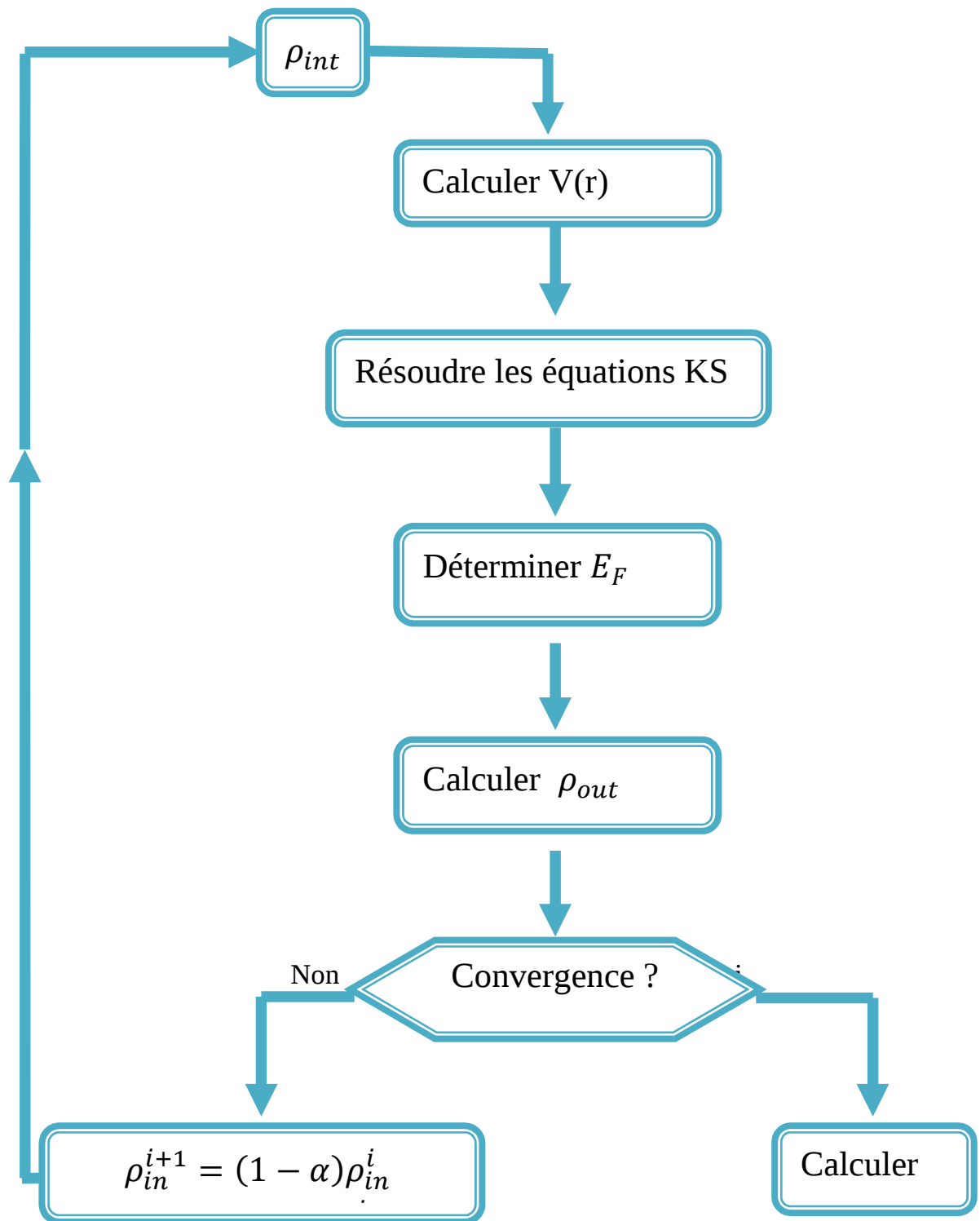


Figure II-1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Références

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik, 385, 437 (1926)
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927)
- [3] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [5] L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [6] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [7] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom,” Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376 (1930)
- [8] P. Hohenberg & W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev.136, 864 (1964)
- [9] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev. L. Self-consistent equations including exchange and correlation effets. Physical Review 140, 1133A (1965).
- [10] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [11] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)
- [12] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 7, 3865 (1996)
- [14] V.I. Anisimov. Strong coulomb correlations in electronic structure calculations. Gordon and Breach, (2000)

Chapitre II La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

- [15] V. I. Anisimov, J. Zaanen, et O. K. Andersen. Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I. Physical Review B, 44, 943, (1991)
- [16] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, et J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. Physical Review B, 52, R5467 (1995)
- [17] Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S.Y., Humphreys C. J., and Sutton. A. P., Phys. Rev. B. 57, 1505 (1998)
- [18] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein. J. Phys : Condens. Matter, 9 , 767 (1997)

A decorative blue border shaped like a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side that also has rounded ends. The border frames the text.

Chapitre III

***Méthode des ondes planes
augmentées linéarisées (FP-LAPW)***

III.1. Introduction:

Le calcul de la structure électronique passe donc par la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. Dans le cas d'un solide cristallin, le potentiel effectif intervenant dans ses équations à la périodicité du réseau de B_{RAVAIS} . La méthode APW étant le "parent direct" de la FP-LAPW, nous jugeons nécessaire et naturel de bien comprendre en quoi elle consiste. Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater [1]. La méthode APW (Augmented Plane Waves) est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Toute la difficulté de ce type de méthode est que cette fonction a une dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il est donc nécessaire de déterminer cette énergie de façon précise pour chaque bande avant de pouvoir résoudre l'équation séculaire, qui permet de déterminer les énergies des orbitales de Kohn et Sham.

III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [1]. Il introduisait en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn Sham. Selon cette approche la cellule unitaire est divisée en deux régions (figure III-1) :

- (i) à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome; il varie fortement mais selon une symétrie sphérique.
- (ii) entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'ondes sont tous deux plus lisses. Par conséquent l'espace peut être divisé en deux régions:
 - (i) des sphères appelées "**Muffin-tin**" (nid d'abeille) englobant les atomes, et (ii) **une région interstitiel** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères.(Figure III-1).

Autrement dit, la fonction d'onde du cristal est orientée sous la forme d'une combinaison d'ondes planes dans la région interstitielle et des fonctions d'ondes atomiques à l'intérieur de l'atome, et la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(G + K)r] & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases}$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G et A_{lm} : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: Solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$: représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'équation de linéarisation.

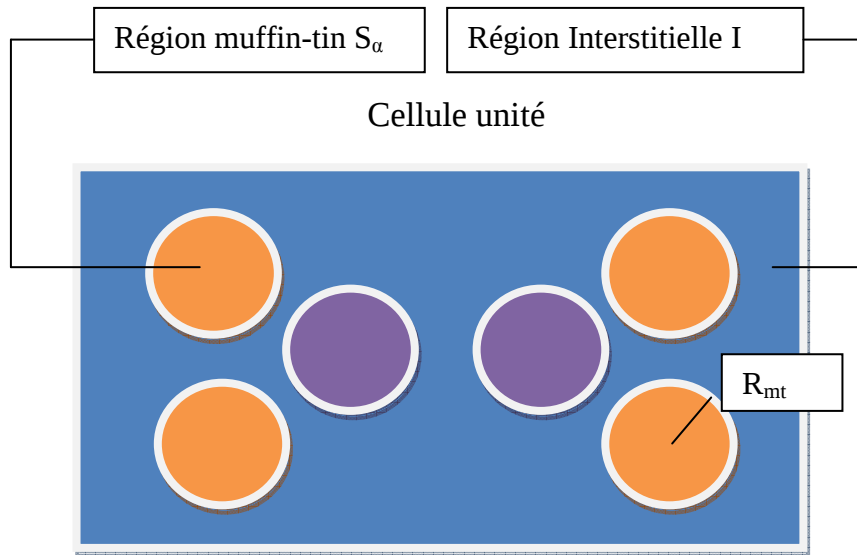


Figure III-1 : Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » S_α et une région interstitielle I.

La fonction radiale, $U_l(R)$, apparaît dans le dénominateur du coefficient A_{lm} . Cependant il y a des valeurs du paramètre de l'énergie, E_l , pour lesquelles $U_l(R)$ s'annule aux limites de la sphère, causant un découplage des ondes planes et des fonctions radiales : c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la surface des sphères. Pour construire ceci, développons les ondes planes en harmoniques sphériques à l'origine de la sphère de l'atome.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_l)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R) Y_{lm}^\mu(k + G)$$

Avec j : la fonction de Bessel et $(k + G)$ représente la dépendance angulaire du vecteur $K+G$.

Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [2] et par Andersen [3]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.3. La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients. Autrement dit, c'est une amélioration de la méthode APW. La LAPW est une méthode plus précise, plus rapide et elle permet le traitement des éléments contenant les états semi-cœur.

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \text{Exp}[i(G + K)r] & \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \in S \end{cases}$$

A_{lm}, B_{lm} : sont les coefficients correspondants aux fonctions $U_l, \dot{U}_l$ respectivement.

Ω est le volume de la maille unitaire.

Ce sont les fonctions LAPW, Elles sont implémentées dans le programme Wien2k [4] qui est utilisé dans ce travail pour calculer les structures électroniques. Les coefficients A et B sont déterminés en imposant la continuité de la fonction et de sa dérivée sur S_α

La linéarisation de la fonction radiale est réalisée à partir d'une combinaison linéaire de ces deux fonctions.

A_{lm} et B_{lm} sont fixées de tel sorte que l'onde LAPW soit continue et à dérivées continues sur les sphères muffin-tin. Le fait de construire la fonction radiale comme une combinaison linéaire de ses deux fonctions permet de simplifier la dépendance de ces fonctions radiales vis-à-vis de l'énergie. Cette idée conduit à l'utilisation d'une base où les fonctions radiales définies à l'énergie E se calculent de façon approchée par un développement d'ordre 1 par rapport à l'énergie, au voisinage d'une énergie E_l choisie a priori :

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

$O((E - E_l)^2)$: signifie l'erreur quadratique énergétique, est une autre erreur sur les énergies de bandes de l'ordre de $O(E - E_l)^4$.

L'ajout de cette dérivée permet une amélioration de la « flexibilité » de cette base tout en permettant une description simple de la dépendance des fonctions radiales par rapport à l'énergie E lorsque celle-ci varie dans le voisinage de E_l . Il arrive cependant de diviser l'intervalle d'énergie en plusieurs fenêtres énergétiques, dont chacune correspond à une énergie E_l et où la solution sera obtenue séparément [5].

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement. En générale, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

III.4. Effet de l'énergie de linéarisation:

Les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$ respectivement. Alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Donc il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie pour obtenir de bons résultats et la méthode LAPW est réduite à la méthode APW quand le paramètre d'énergie E_l est égale à la valeur E . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III.5. Amélioration de la méthode FP-LAPW:

III.5.1. La Méthode LAPW+LO:

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [5]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [6], [7] et les éléments des métaux de transition [8][9]. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère *muffin tin*. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés "semi cœur" puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part.

Une des façons de mieux traiter ces états en ne conservant qu'une fenêtre de linéarisation est d'ajouter des « orbitales locales » à la base LAPW. Ces fonctions sont

des orbitales locales notées LO, Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin* à laquelle elle se rapporte. La solution consiste alors à ajouter à la base une orbitale localisée (LO) pour décrire ces états de semi-cœur :

$$\psi_{\vec{r},LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} \ddot{U}_l^{\alpha}(\vec{r}, E_l^{\alpha}) \right) Y_m^l(\vec{r}) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome α donné. Le "''" Indique que tous les atomes dans la cellule unitaire sont considérés et non plus uniquement les atomes inéquivalents. Au-delà du traitement des états de semi-cœur, ces orbitales locales « LO » peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conductions. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW.

L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p - et d - sont ajoutées, la base augmente de $3+5=8$ fonctions par atome dans la cellule unité. Ce nombre reste relativement faible comparé à la taille typique d'une base LAPW (quelques milliers de fonctions). Le gain en précision qu'offrent les orbitales locales justifie amplement la faible augmentation du temps de calcul.

La présence de ces orbitales locales, en rendant possible le traitement d'état de semi-cœur accroît encore la flexibilité de la base LAPW.

III.5.2. La méthode APW+lo:

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance est éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. De sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [10] nommée la méthode APW+lo, cette méthode correspond à une base indépendante de l'énergie à la manière de la méthode LAPW+LO, mais cependant ne requiert qu'une

énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans la méthode APW.

La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées E_l^α :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp[i(G + K)r] & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases}$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) remplissent ces conditions :

$$\psi_{\vec{r}, lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left(A_{lm}^{\alpha, lo} U_l^\alpha(\vec{r}, E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{U}_l^\alpha(\vec{r}, E_l^\alpha) + C_{lm}^{\alpha, lo} \ddot{U}_l^\alpha(\vec{r}, E_l^\alpha) \right) Y_m^l(\vec{r}) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

Les orbitales locales ne sont plus notée (LO) comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO, mais (lo) pour les distinguer. Les orbitales locales (lo) sont relativement similaires aux orbitales (LO) mais elles s'écartent de ces dernières par le fait que les coefficients $A_{lm}^{\alpha, lo}$ $B_{lm}^{\alpha, lo}$ ne dépendent plus de $\vec{r}$ qui sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère *muffin tin* (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

III.6. Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [11] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ces derniers sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles ; ce qui est à

l'origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et elle est développée sous la forme suivante :

III.7. Représentation du potentiel et de densité de charge:

Dans la méthode LAPW, le potentiel et la densité de charge doivent avoir la même flexibilité que les fonctions d'ondes dans les deux régions. Cependant, une application directe fournit un nombre excessif de paramètres à stocker.

III.7.1. Détermination du potentiel:

- **La résolution de l'équation de Poisson:**

La densité de charge est donnée par un développement sur les harmoniques du réseau dans la région muffin-tin et par un développement sur les stars dans la région interstitielle. Dans l'équation de KS le potentiel utilisé comprend le terme d'échange et de corrélation ainsi que le terme coulombien $V_c(r)$, ce dernier est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire. Ce terme là est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III-11})$$

Ce n'est pas facile d'intégrer cette équation avec les conditions aux limites dans l'espace réel.

Wienert [12] a développé une méthode hybride, basée sur trois observations :

- a- La densité de charge dans la zone interstitielle est faible et elle varie rapidement à l'intérieur des sphères.
- b- Le potentiel de Coulomb à l'extérieur de la sphère dépend de la charge interstitielle et des multipoles de la charge à l'intérieur de la sphère.
- c- Une combinaison linéaire d'ondes planes décrit complètement la densité de charge interstitielle.

Cette méthode est appelée la méthode de pseudo-charge.

La densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{III-12})$$

Les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III-13})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l (|G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r_\alpha) \quad (\text{III-14})$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{III-15})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (2.34b)

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{III-16})$$

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{III-17})$$

Donc

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{III-18})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) =$$

$$V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{III-19})$$

où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

III.7.2. Potentiel d'échange et de corrélation:

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (III-2). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [13, 14].

Mattheiss [5] a utilisé la formule de Wigner [15] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{III-20})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

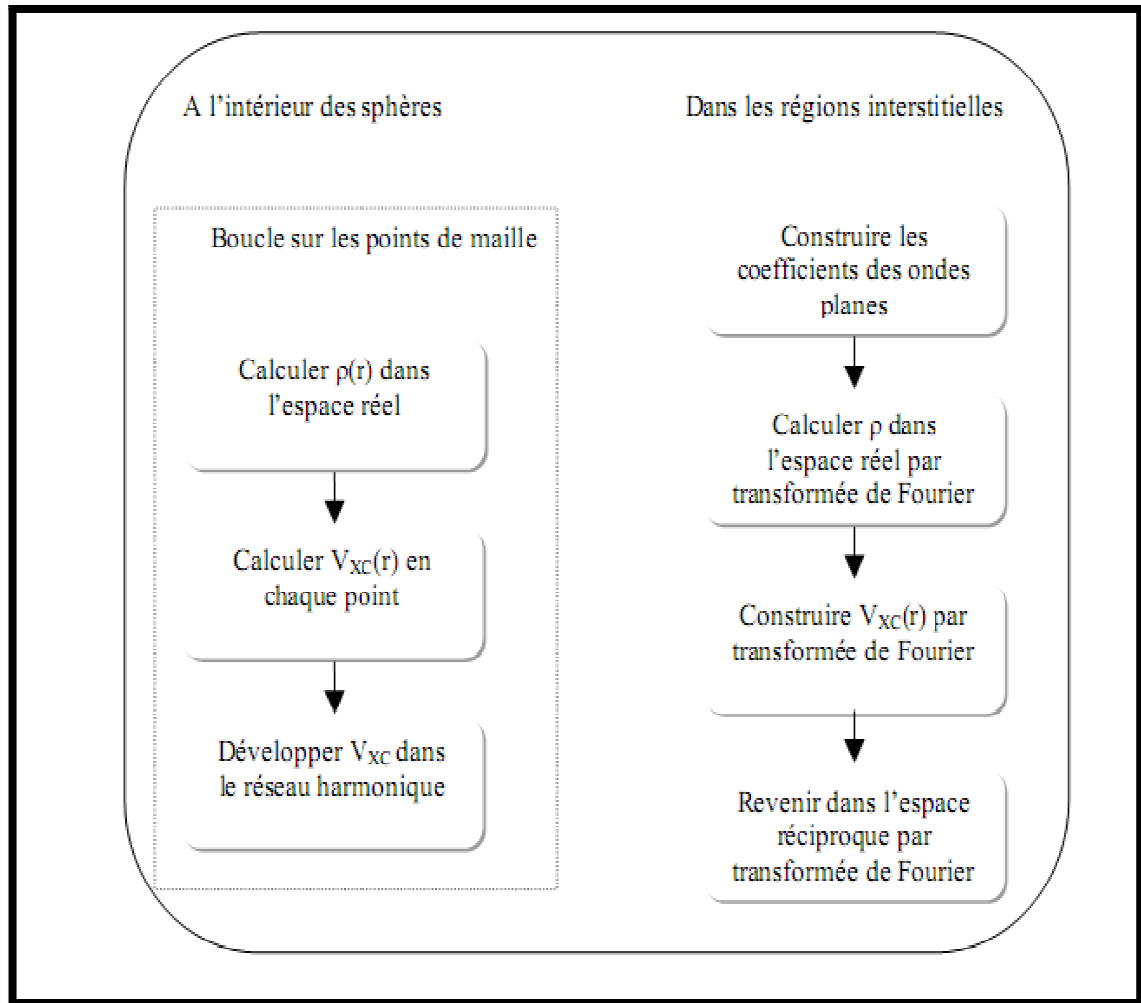


Figure III-2 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation

III.8. Autres Méthodes:

Il existe plusieurs autres méthodes de calcul parmi elles : la méthode LASW [16]. Aussi on peut introduire les méthodes LMTO et LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) à cette famille de méthodes.

En conclusion ; toutes ces méthodes de calcul peuvent être classées en trois groupes selon la méthode utilisée pour la détermination du potentiel:

1) Méthodes d'itérations (Self-consistent):

On les appelle aussi « méthodes de calcul du premier principe » pour lesquelles on utilise seulement les constantes atomiques comme paramètres pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

2) Méthodes empiriques:

Ce sont des méthodes phénoménologiques pour lesquelles on utilise les données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus (le potentiel) qui donneront un bon accord entre la théorie et l'expérience.

3) Méthodes semi-empiriques:

Ces méthodes utilisent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour déterminer les structures de bandes.

Des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe ont été développées par les chercheurs, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [17, 18], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.

Les méthodes dérivées des *ondes planes orthogonalisées* (OPW) [18, 19] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

- Les méthodes cellulaires du type *ondes planes augmentées* (APW) [1] et la méthode de la fonction de *Green* de *Korringa, Kohn et Rostoker* (KKR) [20, 21] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [3]: *Ondes planes augmentées et linéarisées* (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

III.9. La structure du code Wien2K:

Wien2k [22] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luitz [23]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique [24, 25].

Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente, on donne dans ce qui suit un bref aperçu sur la structure de ce code. La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Cette densité d'entrée est ensuite utilisée au sein de l'équation de Poisson afin de générer le potentiel coulombien correspondant. Ce potentiel coulombien correspond à la somme du potentiel de Hartree (contribution classique à $V_{el} - V_{el}$) et du potentiel nucléaire ($V_{noy} - V_{noy}$).

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée. Il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure (équivalence des atomes).

SGROUP : détermine le groupe spatial de la structure qui est définie dans le fichier cas.struct.

LSTART : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin, (c'est-à-dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGAs Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). Ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du coeur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.

KGEM: génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.

DSTART: calcule la densité de départ pour le cycle SCF par superposition des densités atomique trouvées par **LSTART**.

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne `run_lapw`, est constitué de cinq sous-programmes.

Chaque itération du cycle autocohérent débute par le calcul des fonctions d'onde de spin majoritaire et minoritaire solutions de l'équation de Kohn et Sham avec le potentiel de Kohn et Sham obtenu à la fin de l'itération précédente. A la fin de chaque itération, on peut calculer le moment magnétique de spin de chaque atome.

LAPW0 (POTENTIEL): calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} .

LAPW1: Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: détermine la densité de valence à partir de vecteurs propres.

LCORE: Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2.

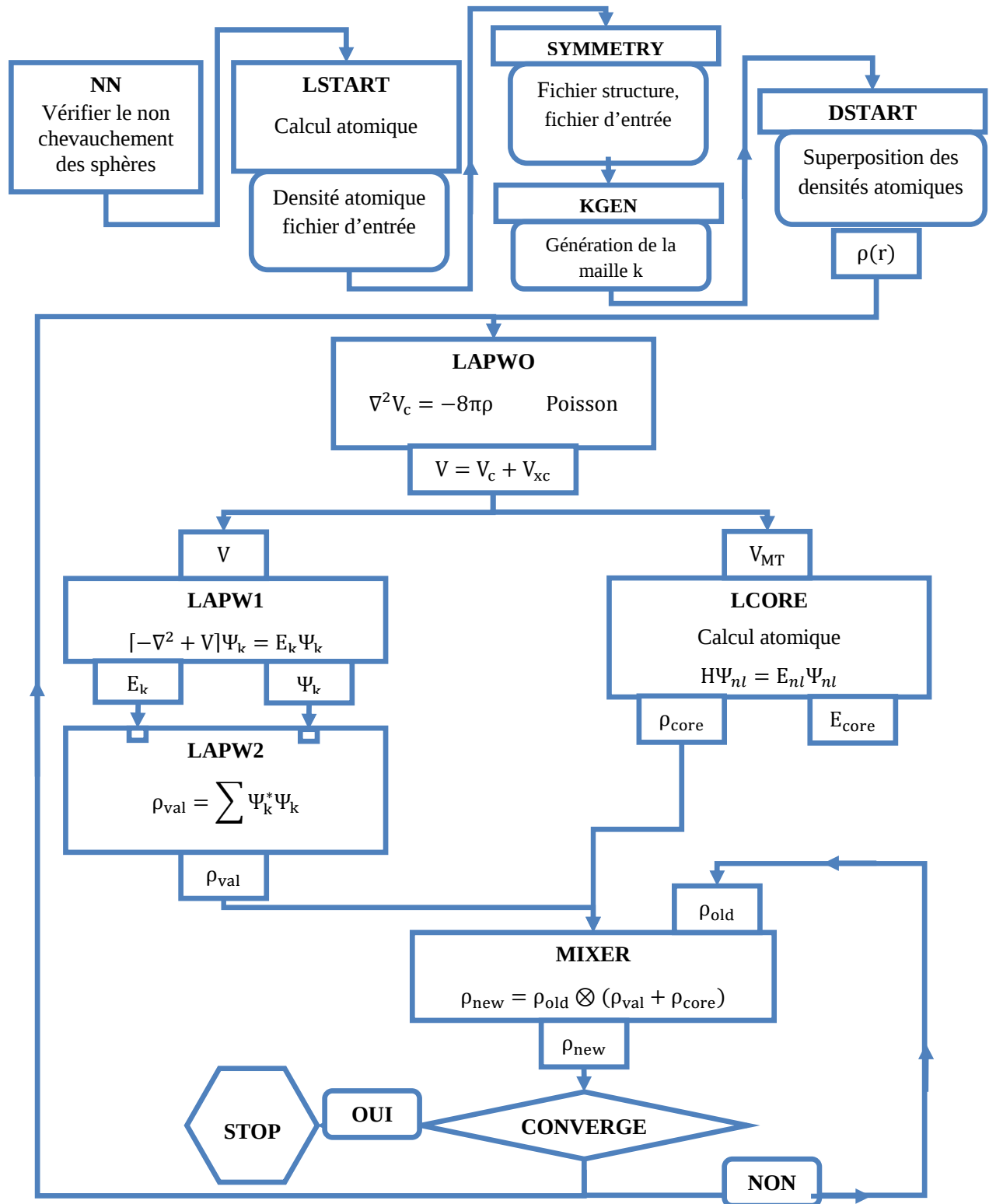


Figure III.-3: L'organigramme des programmes du code wien2k

Références

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [2] D. D. Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. F, 5, 2041 (1975).
- [3] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (2001).
- [5] L. F. Matheiss and D .R .Hamann, Phys .Rev . B, 33, 823 (1986)
- [6] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991)
- [7] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990)
- [8] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991)
- [9] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992)
- [10] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000)
- [11] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979)
- [12] M. Wienert: J. Math. Phys. 22. 2433 (1981)
- [13] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audo Electroacoust. AU-17, 93 (1969)
- [14] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963)
- [15] E. Wigner, Phys. Rev. 46. 1002 (1934)
- [16] A. R. Williams, J. Kübler, and C. D. Gelatt, Jr., Phys. Rev. B19, 6094 (1979)
- [17] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928)
- [18] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965)

[19] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940)

[20] J. Korringa, Physica 13, 392 (1947)

[21] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961)

[22] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998)

[23] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997)

[24] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989)

[25] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995)



Chapitre IV

Résultats et discussions

***Matériaux binaires (GaN, AlN,
EuN, GdN, ErN, TmN)***

IV.1 Détails de calculs:

Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ses propriétés structurales, électroniques et magnétique. L'objectif de ce travail est de comprendre comment investir ces propriétés pour les applications optoélectroniques. Dans ce quatrième chapitre seront présentés tous les résultats des calculs réalisés sur les matériaux GaN, AlN, EuN, GdN, ErN et TmN.

Pour explorer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des binaires AlN, GaN, leur alliage AlGa_N, les nitrures de terres rares EuN, ErN, GdN, TmN et AlGa_N:TR (TR=Eu, Gd, Er, Tm) dans la structure wurtzite, nous avons effectués nos calculs par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k. Dans cette méthode l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle.

Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) pour les binaires GaN, AlN et leur alliage AlGa_N paramétrisée par Perdew et Wang [1], et La LSDA+U pour les binaires EuN, GdN, ErN, TmN et AlGa_N:TR. Les valeurs du terme d'Hubbard U et l'échange J introduisent dans tous nos calculs pour les quatre composés sont montrés dans le tableau VI-1 prisent de la référence [2].

Matériau	U	J
EuN	8.506	1.109
GdN	9.200	1.200
ErN	9.832	1.285
TmN	10.082	1.317

Tableau VI-1 : Les valeurs du terme d'Hubbard U et de l'échange J pour les TRNs (TR= Eu, Gd, Er et Tm) mesurées en (eV)

L'intégration sur la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points- k en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack [3]. Les ondes planes sont limitées à $R_{mt} * k_{max} = 7$, R_{mt} est le rayon moyen des sphères muffin-tin, et le développement des fonctions d'ondes se fait jusqu'à $l_{max}=10$ à l'intérieur des sphères muffin-tin. Dans le cas du GaN, AlN nous avons utilisés des rayons muffin-tin R_{mt} , de 1.93, 1.8, 1.6 pour le galium, l'aluminium et l'azote respectivement. Concernant les nitrures de terres rares on a utilisé des rayons muffin-tin égale à 2.3 Bohr pour les terres rares (l'euprium, l'erbium, le gadolinium et le thulium) et 1.6 Bohr pour et l'azote. Des grilles de 2000 points K ont été respectivement utilisées pour échantillonner la zone de Brillouin pour les composés binaires (GaN, AlN, ErN, EuN, GdN et TmN).

La configuration électronique de chaque élément est:

Ga: (Ar) $3d^{10}4s^24p^1$ (31 électrons)

Al : (Ne) $3s^23p^1$ (13 électrons)

N : (He) $2s^22p^3$ (7 électrons)

On a traité les états Al ($3s^23p^1$), Ga ($3d^{10}4s^24p^1$) comme étant des états de valence.

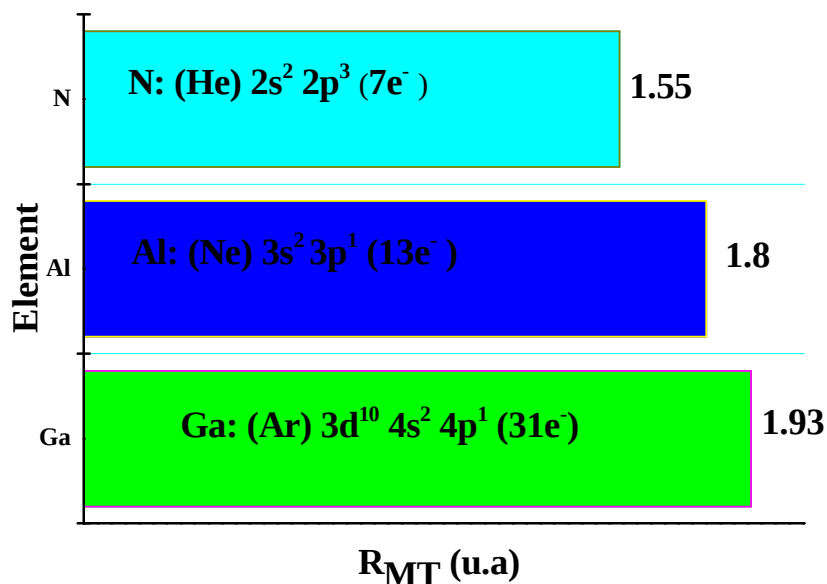


Figure (IV-1) : Rayons muffin-tin R_{MT} , des éléments simples (GaN, AlN)

Pour les terres rares on a utilisés la configuration trivalente des ions terres rares:

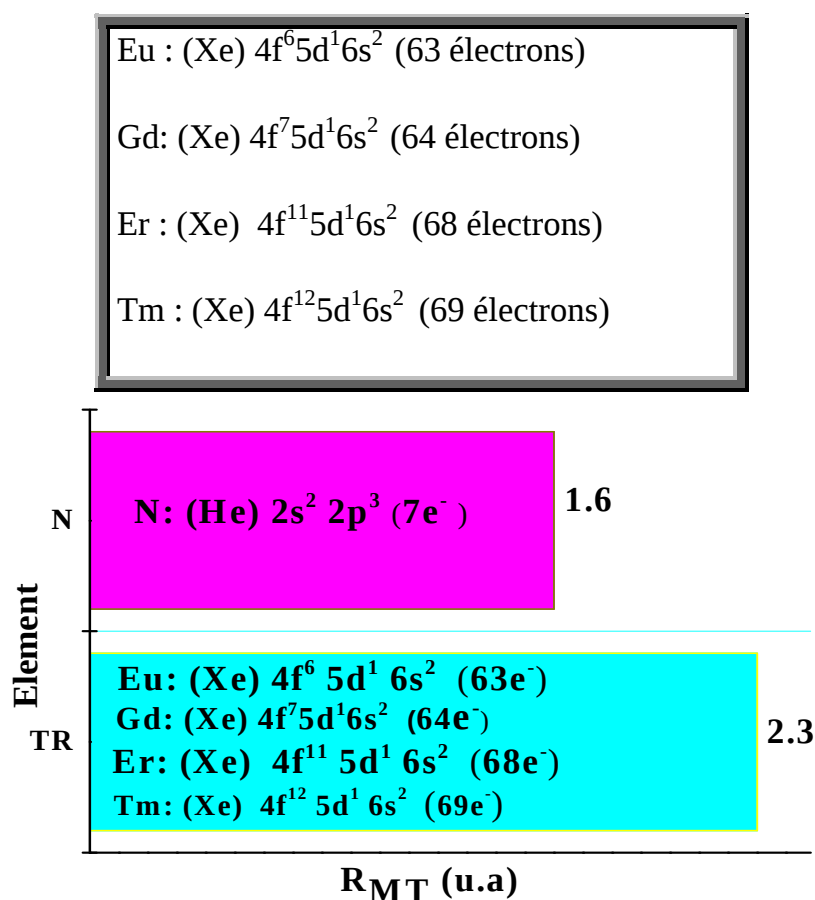


Figure (IV-2) : Rayons muffin-tin R_{MT} , des éléments simples (EuN, GdN, ErN et TmN)

La première étape dans l'étude d'un matériau consiste à déterminer les paramètres d'équilibre afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte et de pouvoir les comparer aux paramètres issus de l'expérience ou d'un autre modèle. Dans une première partie nous explorons les propriétés des composés binaires GaN, AlN, EuN, GdN, ErN et TmN dans la structure wurtzite. L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés physiques, précisément, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des éléments III-V et leur alliage (AlGaN) dopé par des ions de terres rares dans la phase hexagonale, on prend le cas du nitrure du gallium (GaN) et le nitrure d'Aluminium (AlN). Nous avons étudié ces matériaux dans la phase hexagonale, pour cette raison, seules les propriétés physiques de ces matériaux dans la structure wurtzite seront présentées. La connaissance des propriétés du GaN et l'AlN est donc suffisante pour obtenir celles de l'alliage AlGaN.

Dans la structure wurtzite, la cellule unité est hexagonale et contient 4 atomes positionnés à $(1/3, 2/3, 0)a$ et $(2/3, 1/3, \eta/2)a$ pour les atomes du 1^{er} type, et $(1/3, 2/3, \eta u)a$ et $(2/3, 1/3, \eta(u+0.5))a$ pour les atomes du 2^{ème} type, avec $\eta = c/a$; u le paramètre interne, est l'emplacement de l'anion par rapport au cation (Figure IV-3).

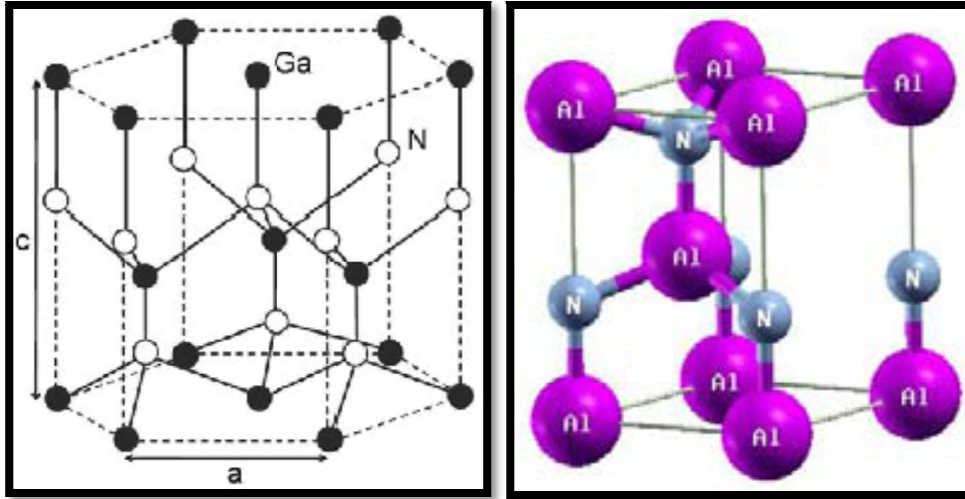


Figure (IV-3) : Exemple de structure wurtzite des nitrures III.

Les paramètres de maille et le paramètre interne pour l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ont été interpolés à partir des données expérimentales existantes pour l' AlN et le GaN [4] à l'aide de la loi de V_{EGARD} (interpolation linéaire):

$$\begin{cases} a(x) = x a^{\text{AlN}} + (1 - x) a^{\text{GaN}} \\ c(x) = x c^{\text{AlN}} + (1 - x) c^{\text{GaN}} \\ u(x) = x u^{\text{AlN}} + (1 - x) u^{\text{GaN}} \end{cases}$$

- **Tests de convergence:**

Avant de lancer des calculs longs et coûteux, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée qui gouvernent la densité initiale de calcul. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- ❖ La taille de la base (nombre d'ondes planes) par le choix de l'énergie de coupure qui permet une approximation correcte des fonctions propres.
- ❖ La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin, par la définition du nombre de points K.

On fixe la valeur de $R_{MT}K_{MAX}$ et on fait varier le nombre de points k, on fait un calcul de minimisation de l'énergie totale pour chacune de ces valeurs, après avoir tous les calculs on trace les courbes qui représentent la variation de ces différentes valeurs, pour les binaires EuN, GdN, ErN et TmN on a utilisé 2000 k-points comme montre la figure IV-4.

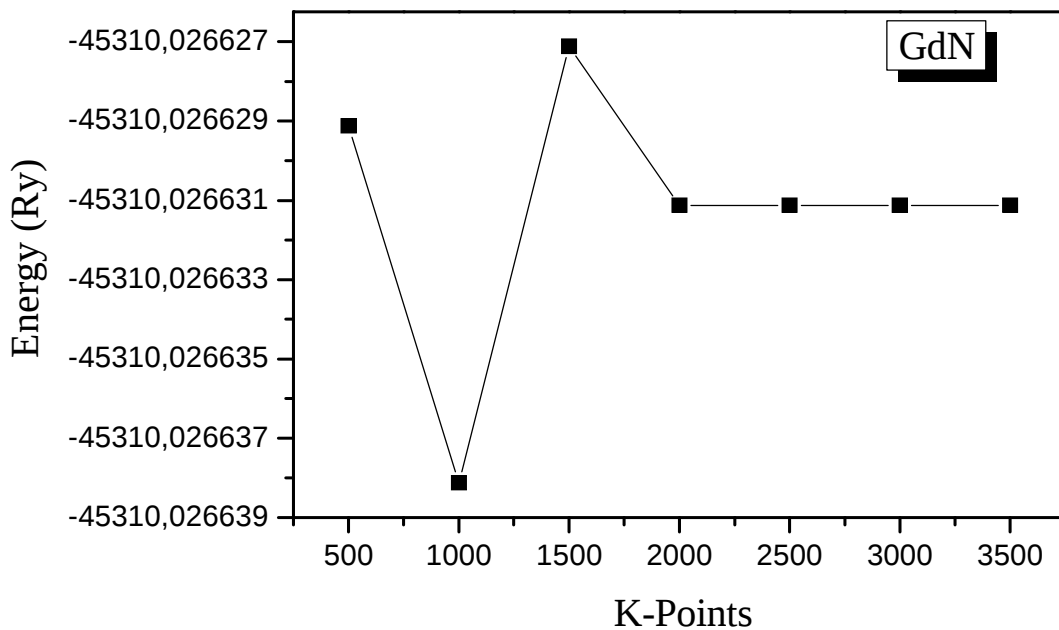


Figure IV-4: Test de convergence, cas du GdN

IV.2 Les composés binaires:

IV.2.1 Les propriétés structurales:

Les propriétés structurales permettent de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés. Dans nos calculs, l'énergie totale a été calculée en variant le volume V dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau a et c , le paramètre interne u , le module de compressibilité B et sa dérivé B' , ensuite nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par:

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

ou B , B' et V_0 représentent le module de compression, sa dérivé et le volume de l'état fondamentale respectivement.

L'optimisation structurale s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables v , c/a et u . On a procédé de la manière suivante: premièrement, on a déterminé le paramètre a de l'équilibre (a_{eq}) pour un rapport c/a spécifique, après cela en utilisant le a_{eq} , on a optimisé le rapport c/a pour obtenir $(c/a)_{eq}$, ensuite en utilisant les paramètres a_{eq} et $(c/a)_{eq}$, on a optimisé le paramètre interne u . Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume. La variation de l'énergie totale en fonction du volume V , puis, la variation de l'énergie totale du système en fonction du rapport c/a pour les composés binaires GaN, AlN, EuN, ErN, GdN, TmN est représenté sur les Figures (IV-5, IV-6, IV-7, IV-8, IV-9, IV-10, IV-11, IV-12, IV-13, IV-14, IV-15, IV-16) respectivement. Dans le tableau IV-1 nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau a et c , le paramètre interne u , le module de compressibilité et sa dérivé, ce tableau contient également des données expérimentales et d'autres résultats obtenus par d'autres méthodes théoriques dans le but de les comparer avec nos valeurs obtenues. Nous remarquons, une sous-estimation des paramètres de maille calculés par

l'approximation LDA par rapport à l'expérience, par contre aux paramètres interne et aux modules de compressibilité qui sont surestimées.

En générale les paramètres du réseau à l'équilibre obtenus par LDA pour les binaires GaN et AlN sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. Pour les nitrures de terres rares, nous observons que les paramètres de mailles a et c diminuent avec le numéro atomique des terres rares, contrairement aux modules de compressibilités qui augmentent avec celui-ci.

		a(Å)	c(Å)	u	B(GPa)	B'
GaN	Nos calc.	3.1628	5.1499	0.3791	206.566	4.341
	Autres calc.	3.1660 ^a , 3.189 ^b , 3.2 ^c 3.162 ^b	5.1540 ^a , 5.185 ^b , 5.2200 ^c 5.142 ^b	0.3770 ^a , 0.3768 ^b 0.3760 ^c , 0.377 ^b 0.376 ^e , 0.377 ^f	205.42 ^g 202 ^b	4.37 ^g
	Exp	3.189 ^h 3.1890 ⁱ , 3.1892 ^j	5.185 ^h 5.1850 ⁱ , 5.185 ^j	0.376 ^d 0.3768 ⁱ , 0.377 ^l	188 ^m , 195 ⁿ 237 ^o , 245 ^p	4.3 ^p
AlN	Nos calc.	3.0927	4.9761	0.3814	212.2565	3.9121
	Autres calc.	3.0920 ^a , 3.084 ^b , 3.1 ^c 3.0610 ^q , 3.10954 ^u , 3.098 ^r , 3.076 ^s	4.954 ^a , 4.948 ^b , 5.010 ^c 4.8976 ^q , 4.9939 ⁱ , 4.9599 ^j , 4.935 ^s	0.3821 ^a , 0.3814 ^b 0.3800 ^c 0.380 ^e 0.382 ^f 0.3820 ^q , 0.3819 ^u , 0.3819 ^j	205 ^b 215 ^t	3.82 ^t
	Exp.	3.110 ^v 3,112 h 3.1120 ⁱ , 3.11 ^l 3.1106 ^w	4.980 ^v 4,982 ^h 4.9820 ⁱ , 4.98 ^l , 4.9795 ^w	0.3821 ^v 0.380 ^d 0.3819 ⁱ , 0.3821 ^l	202 ^z	5.7 ^k
EuN	Nos calc.	3.7601	6.0436	0.3820	123.1404	3.9334
GdN	Nos calc.	3.7216	6.0092	0.3820	129.7785	3.8094
ErN	Nos calc.	3.6248	5.8033	0.3831	139.3266	3.7835
TmN	Nos calc.	3.6151	5.7616	0.3821	140.9466	4.2485

^a réf [6], ^b réf [7], ^c réf [8], ^d réf [9], ^e réf [10], ^f réf [11], ^g réf [12], ^h réf [13], ⁱ réf [14], ^j réf [15], ^k réf [16], ^l réf [17], ^m réf [18], ⁿ réf [19], ^o réf [20], ^p réf [21], ^q réf [22], ^u réf [23], ^r réf [24], ^s réf [25], ^t réf [26], ^v réf [27], ^w réf [28], ^z réf [29]

Tableau IV-2: Le paramètre du réseau a et c, le paramètre interne u, le module de compressibilité et sa dérivé des binaires (GaN, AlN, EuN, ErN, GdN et TmN) dans la structure wurtzite.

Chapitre IV Résultats et discussions (Les composés binaires)

On a effectué un calcul dans la phase ferromagnétique et antiferromagnétique pour les matériaux binaires EuN, GdN, ErN et TmN pour les étudier dans leur phase la plus stable. Le tableau suivant reporte les résultats retrouvés, on constate que les quatre binaires sont stable dans la phase ferromagnétique.

Matériau	$\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ (meV)
EuN	+17.10
GdN	+26.30
ErN	+12.39
TmN	+398.20

Tableau IV-3: Le calcul ferromagnétique et antiferromagnétique des binaires EuN, GdN, ErN et TmN.

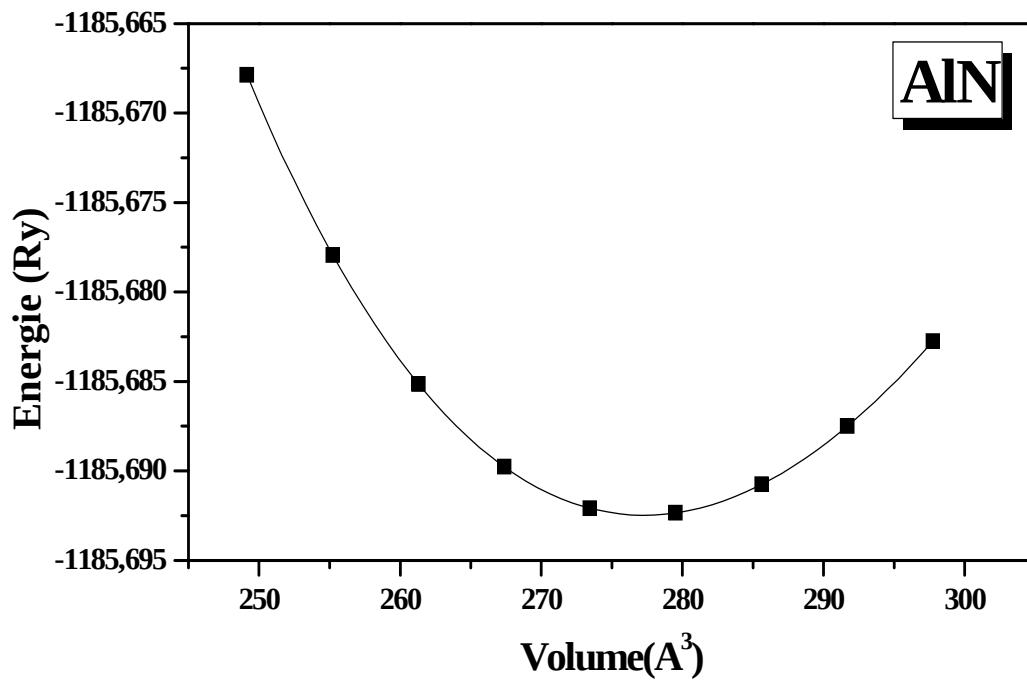


Figure IV-5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le matériau binaire AlN dans la structure wurtzite

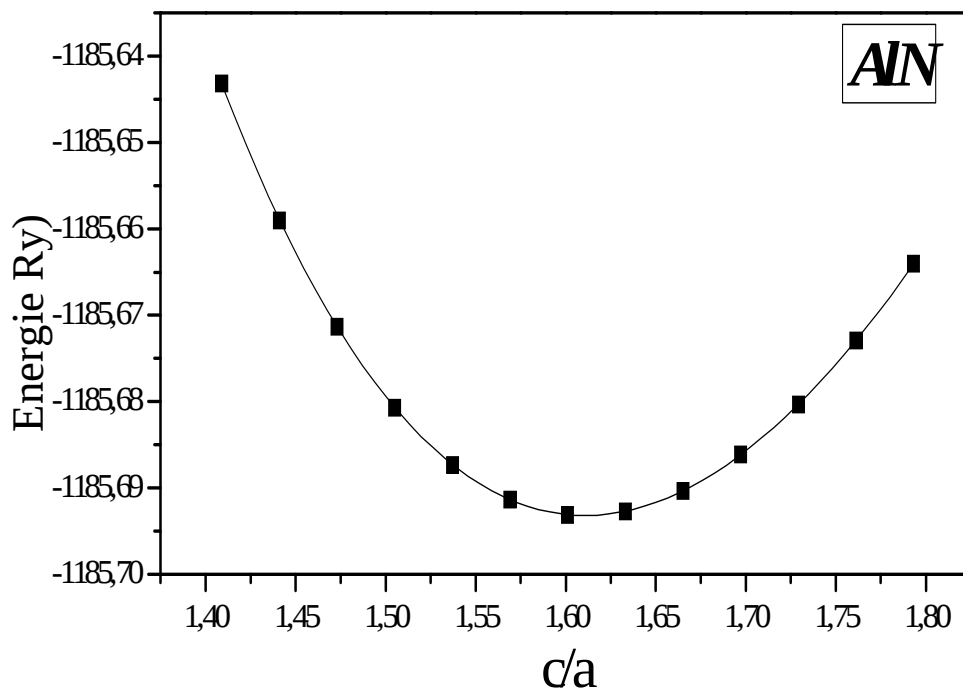


Figure IV-6 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le binaire AlN dans la structure wurtzite

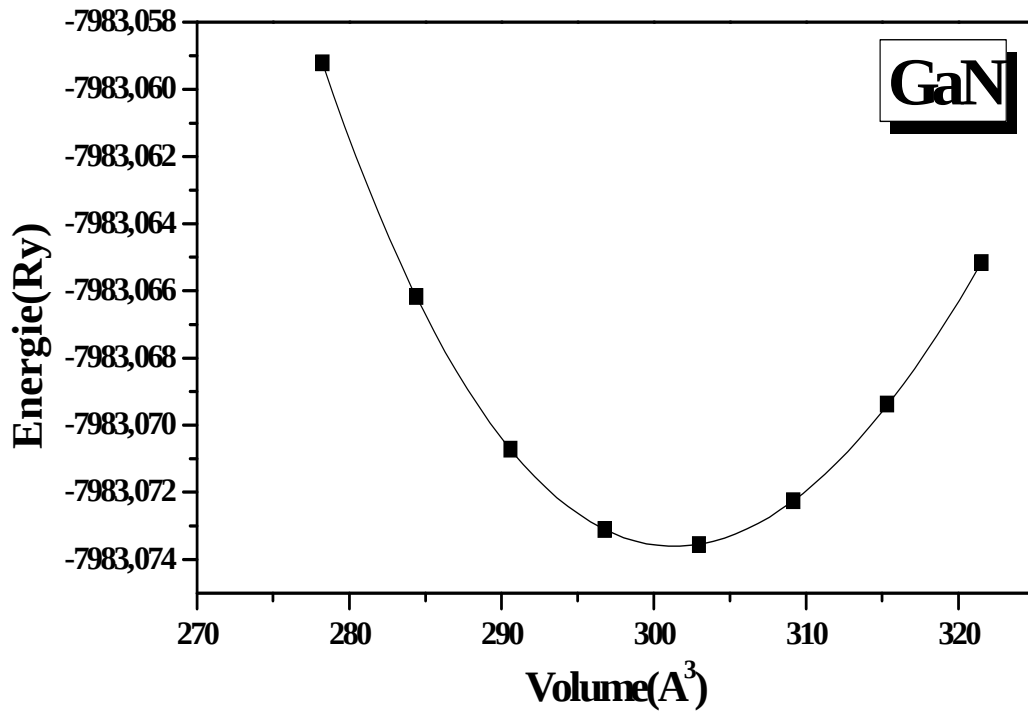


Figure IV-7 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le binaire GaN dans la structure wurtzite

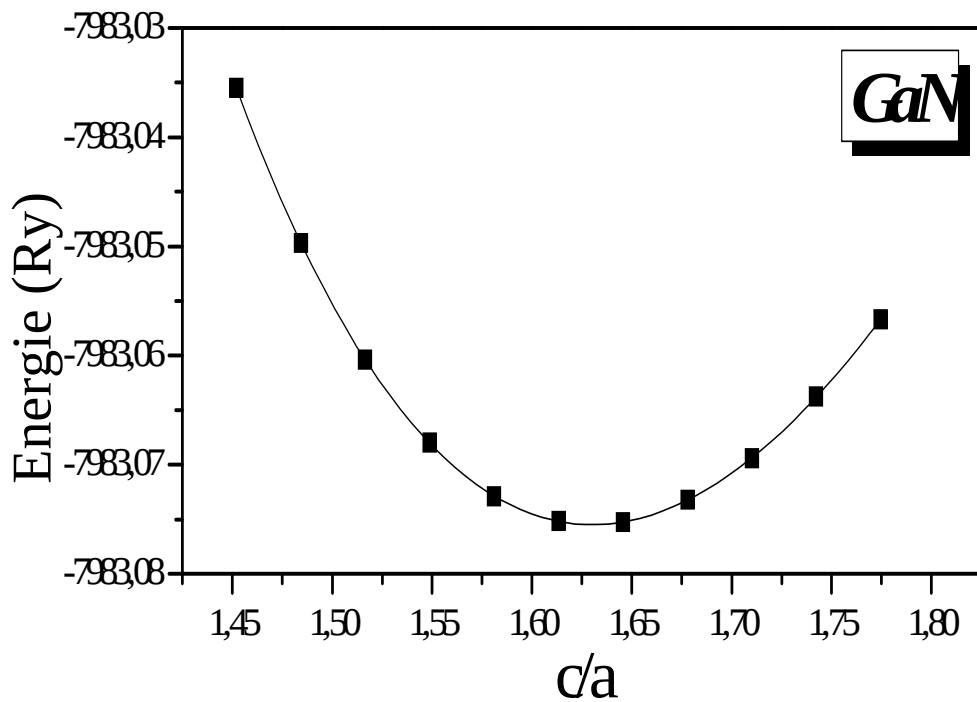


Figure IV-8 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le binaire GaN dans la structure wurtzite

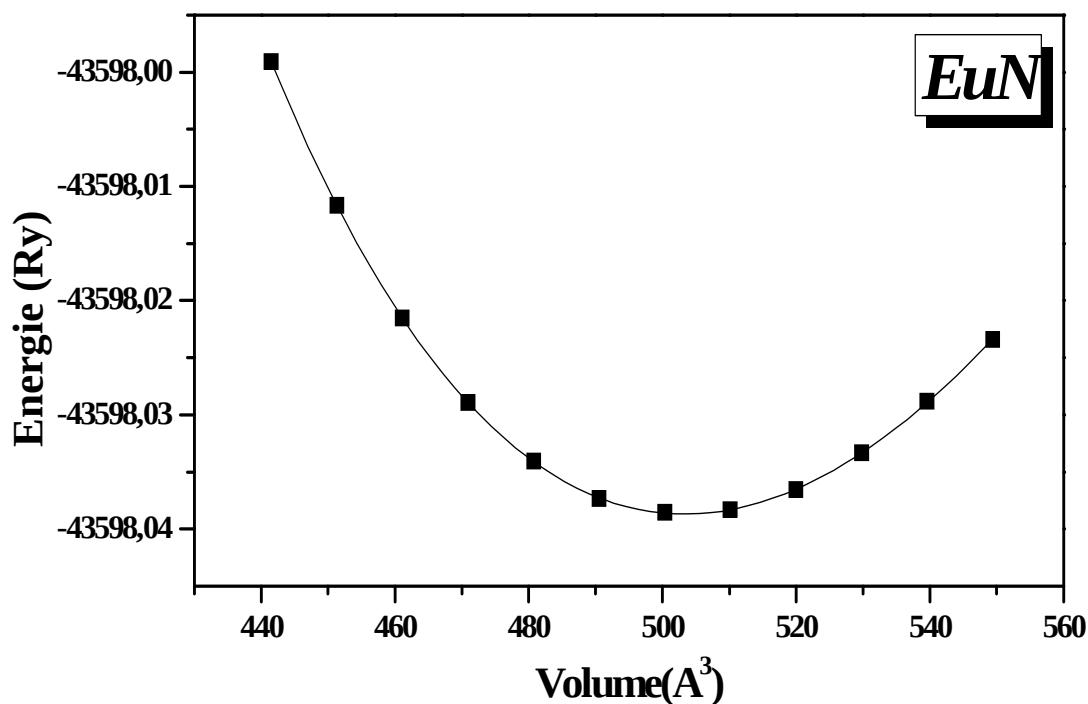


Figure IV-9 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le matériau binaire EuN dans la structure wurtzite

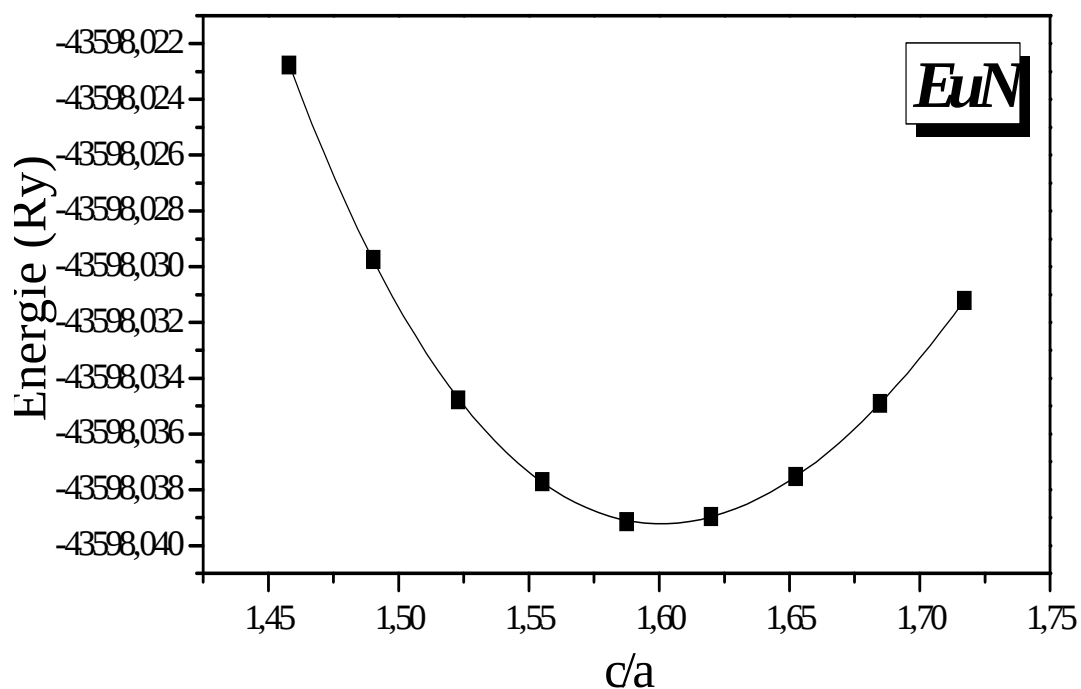


Figure IV-10: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le matériau binaire EuN dans la structure wurtzite

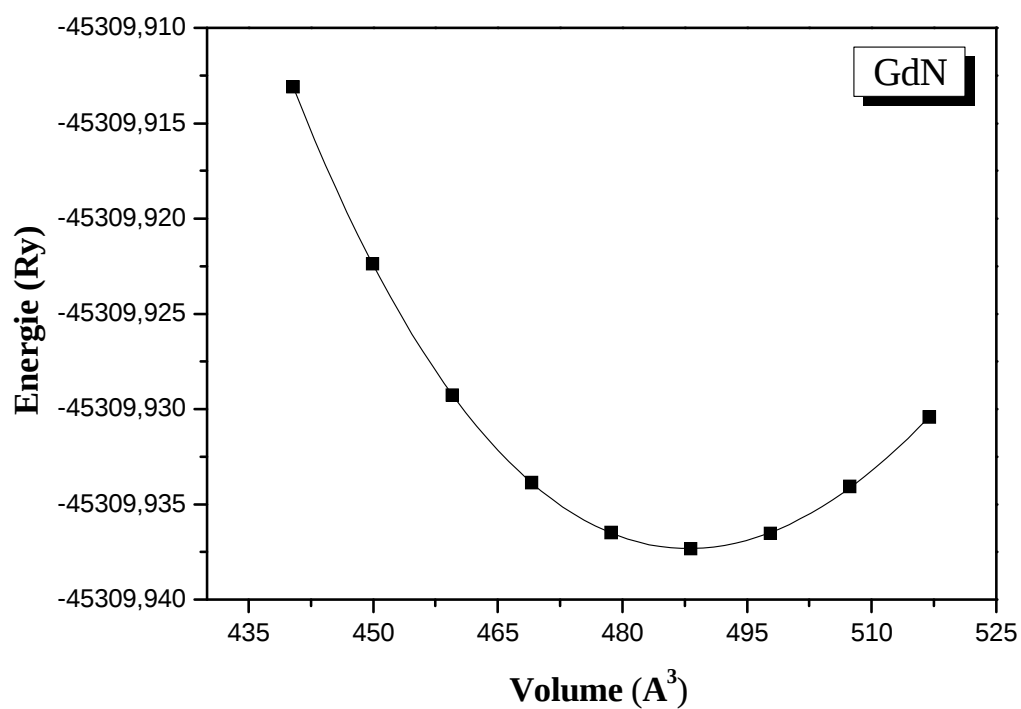


Figure IV-11 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le matériau binaire GdN dans la structure wurtzite

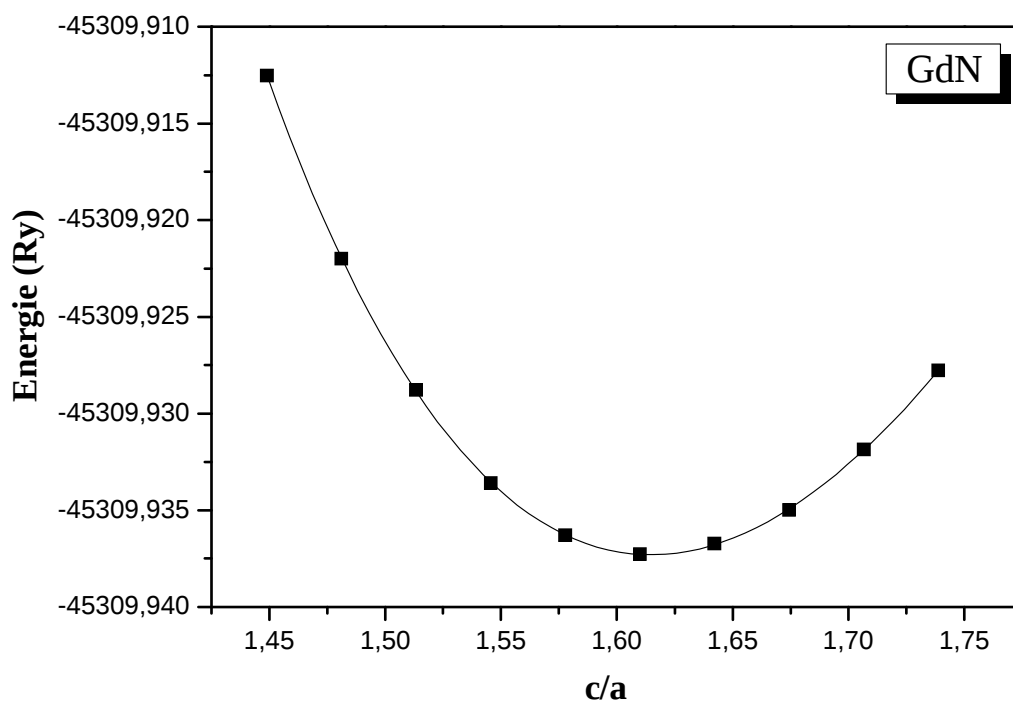


Figure IV-12: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le matériau binaire GdN dans la structure wurtzite

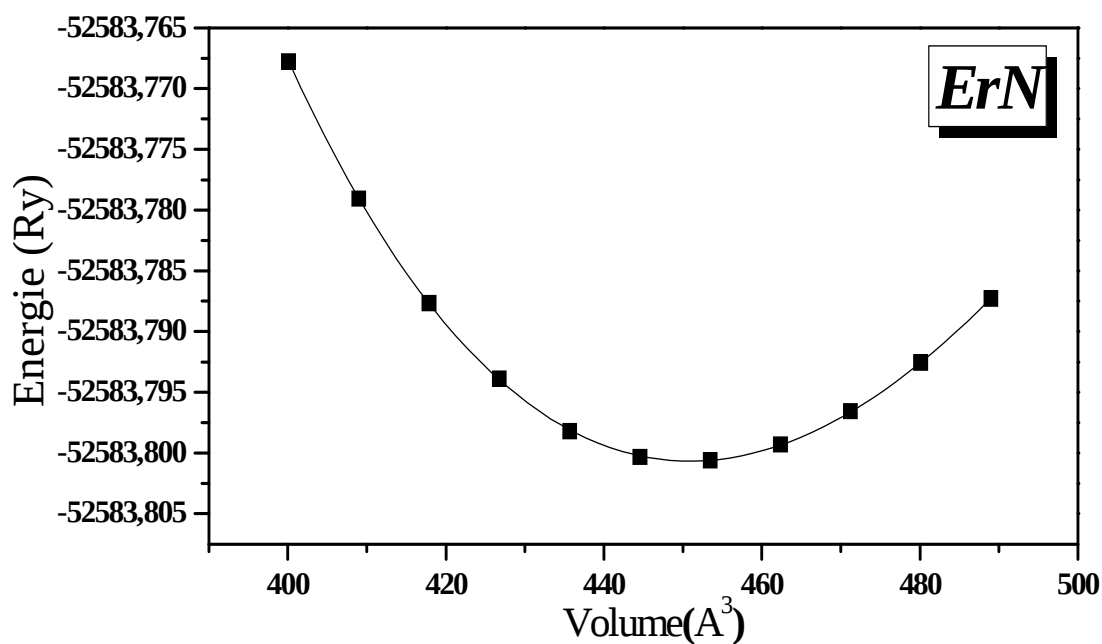


Figure IV-13 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le matériau binaire ErN dans la structure wurtzite

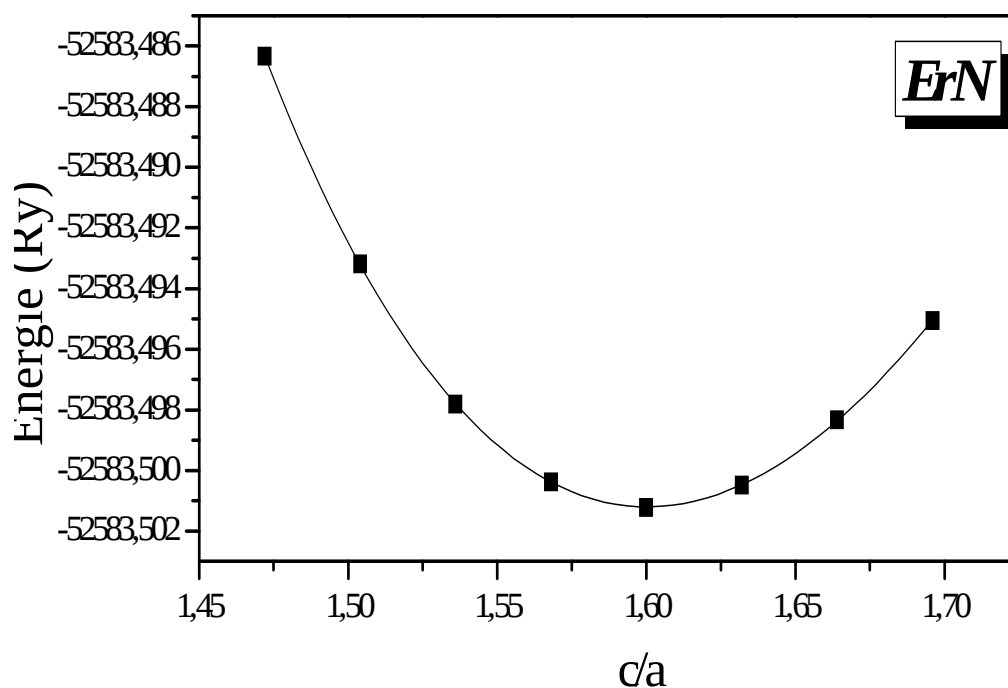


Figure IV-14 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le matériau binaire ErN dans la structure wurtzite

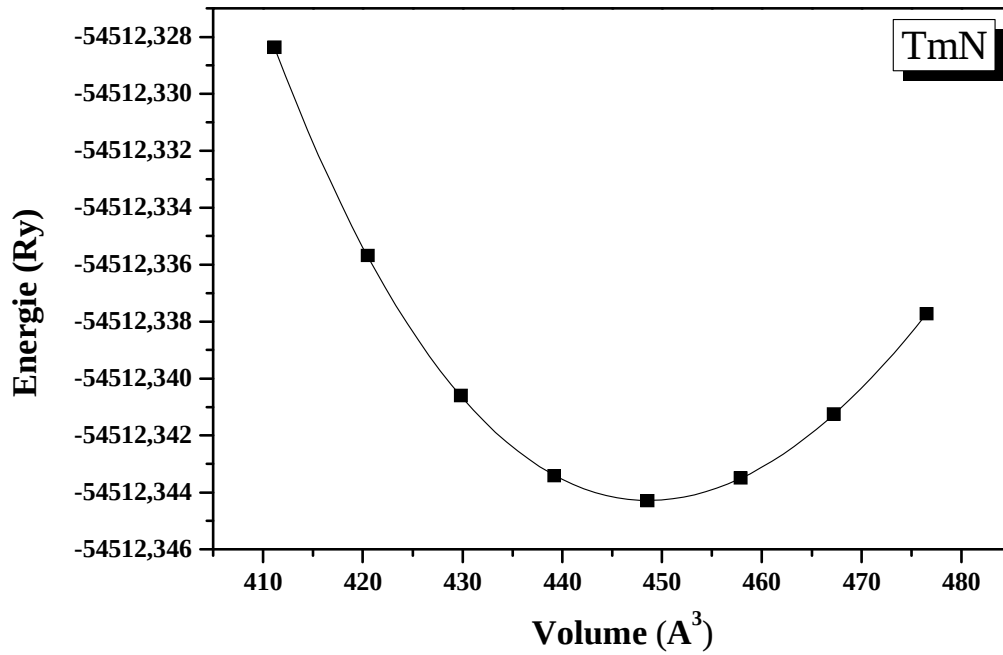


Figure IV-15 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le matériau binaire TmN dans la structure wurtzite

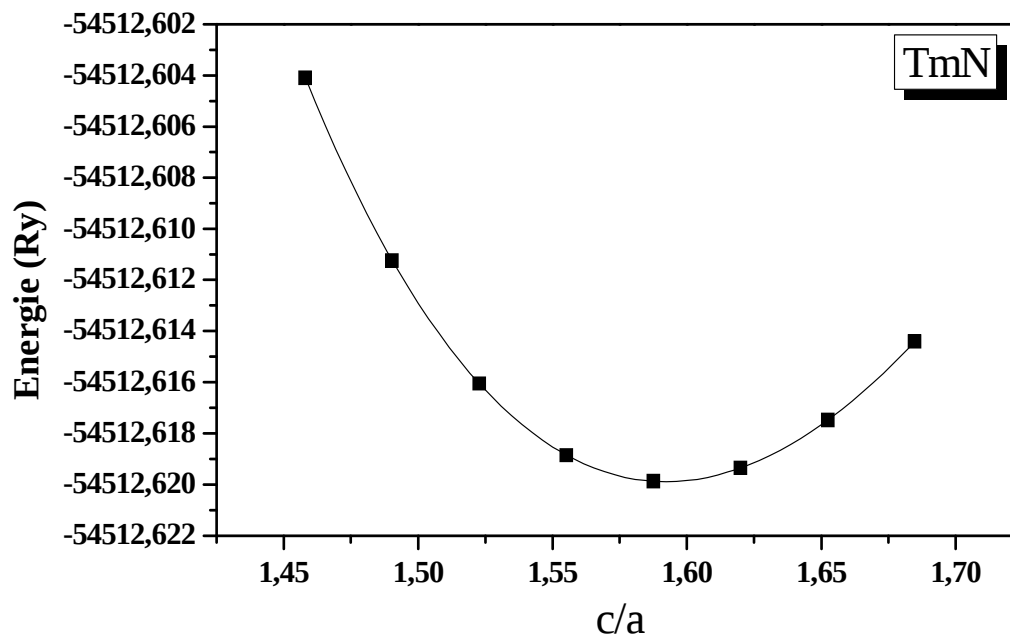


Figure IV-16: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le matériau binaire TmN dans la structure wurtzite.

IV.2.2 Propriétés électronique:

La connaissance de la structure de bande d'un semi-conducteur est essentielle pour la réalisation des dispositifs. La majorité des méthodes de calcul a donné une structure de bande de valence correcte, mais des valeurs de bande interdite sous estimées du fait de l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA). Le lecteur pourra se reporter aux nombreuses études théoriques portant sur ces composés parmi lesquelles on peut citer celles de STAMPFL et al. [30], RUIZ et al. [31], ARMENTA et al. [32], XU et al. [33], CHING et al. [34]. Pour les binaires à base d'éléments de terres rares, spin ($\uparrow$ et $\downarrow$) caractérisent respectivement les électrons des terres rares majoritaires et minoritaires.

IV.2.2.1 GaN et AlN :

Les structures de bandes de ces deux binaires GaN, AlN sont données aux figures IV-19, Figure IV-20 respectivement, les deux structures de bande montrent un gap direct en Γ estimé à 2.0666 eV et 4.3544 eV respectivement, c'est-à-dire ; le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point k, précisément au point Γ de la première zone de Brillouin.

Nous avons rassemblé dans le tableau VI-4 les valeurs des bandes interdites de GaN et de l'AlN comparés avec d'autres résultats et aux valeurs expérimentales. Les valeurs des gaps énergétiques obtenues par l'approximation LDA sont sous-estimées par rapport à ceux de l'expérience, ce qui est bien connu sur les méthodes utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Mais en général, ils sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques.

<i>Matériau</i>	<i>Notre calcul</i>	<i>Exp</i>	<i>Autres calculs</i>
GaN	2.0666	3.474 ^a	2.04 ^b , 2.3 ⁱ , 2 ^g
AlN	4.3544	6.28 ^c	FP-LAPW 4.4 ^d , FP-LMTO 4.52 ^e Pseudopotentials 4.09 ^f , 4.21 ^j , 5.55 ^h

^a réf [35], ^b réf [7], ^c réf [36], ^d réf [37], ^e réf [38], ^f réf [39], ^j réf [40], ^h réf [41], ⁱ [42], ^g[43]

Tableau IV-4 : Valeurs des différentes bandes d'énergies interdites directes des composés GaN et AlN (en eV)

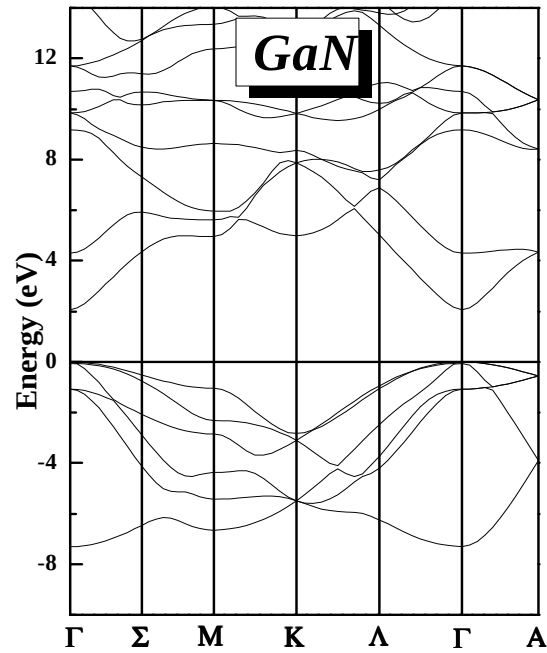


Figure IV-19 : Structure de bande pour le matériau binaire GaN, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

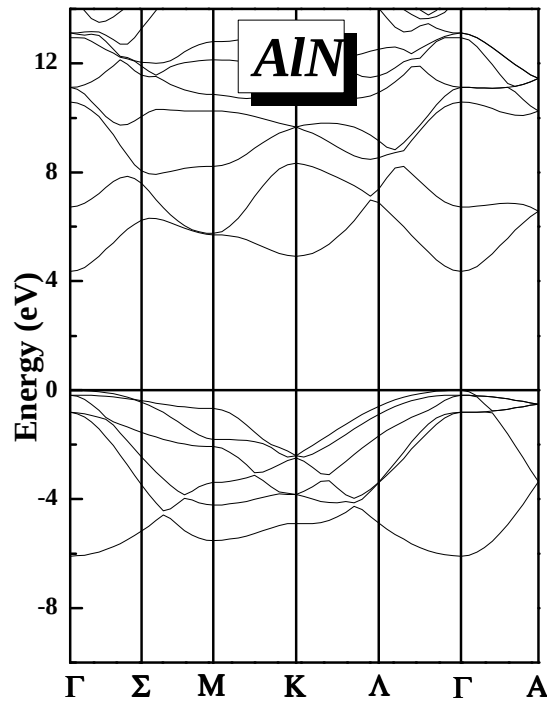


Figure IV-20 : Structure de bande pour le matériau binaire AlN, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

IV.2.2.2 EuN:

Les structures de bandes et les densités d'états de spin polarisé pour le matériau binaire EuN sont données respectivement dans les figures (IV-21) et (IV-22). On remarque que le bas de la bande de valence est suivi par les états 4f-Eu occupés pour les spins majoritaires et que les états 4f-Eu inoccupés sont localisés au dessous du bas de la bande de conduction. Pour le spin ($\downarrow$), les états 4f-Eu sont totalement vides et inclus dans la bande de conduction environ à 5.8 eV. Pour les deux directions de spin haut et bas, le sommet de la bande de valence montre une hybridation entre les états 2p-N et 5d-Eu, et une faible contribution des états 4f-Eu.

Concernant le gap ; il est indirect ; le sommet de la bande de valence est localisé en M, et le minimum de la bande de conduction en Γ estimé à 0.7916 eV pour le spin haut et à 1.6698 eV pour le spin bas.

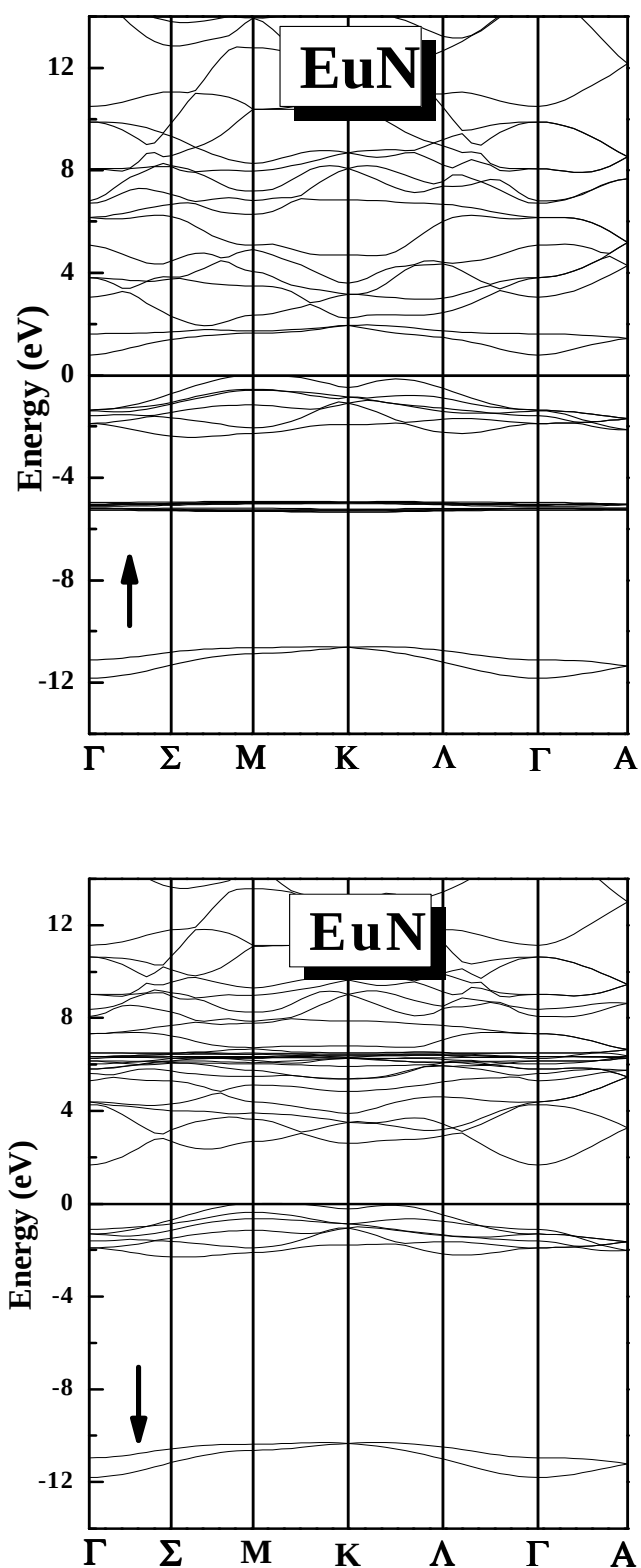


Figure IV-21: Structures de bandes pour le matériau binaire EuN ferromagnétique, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

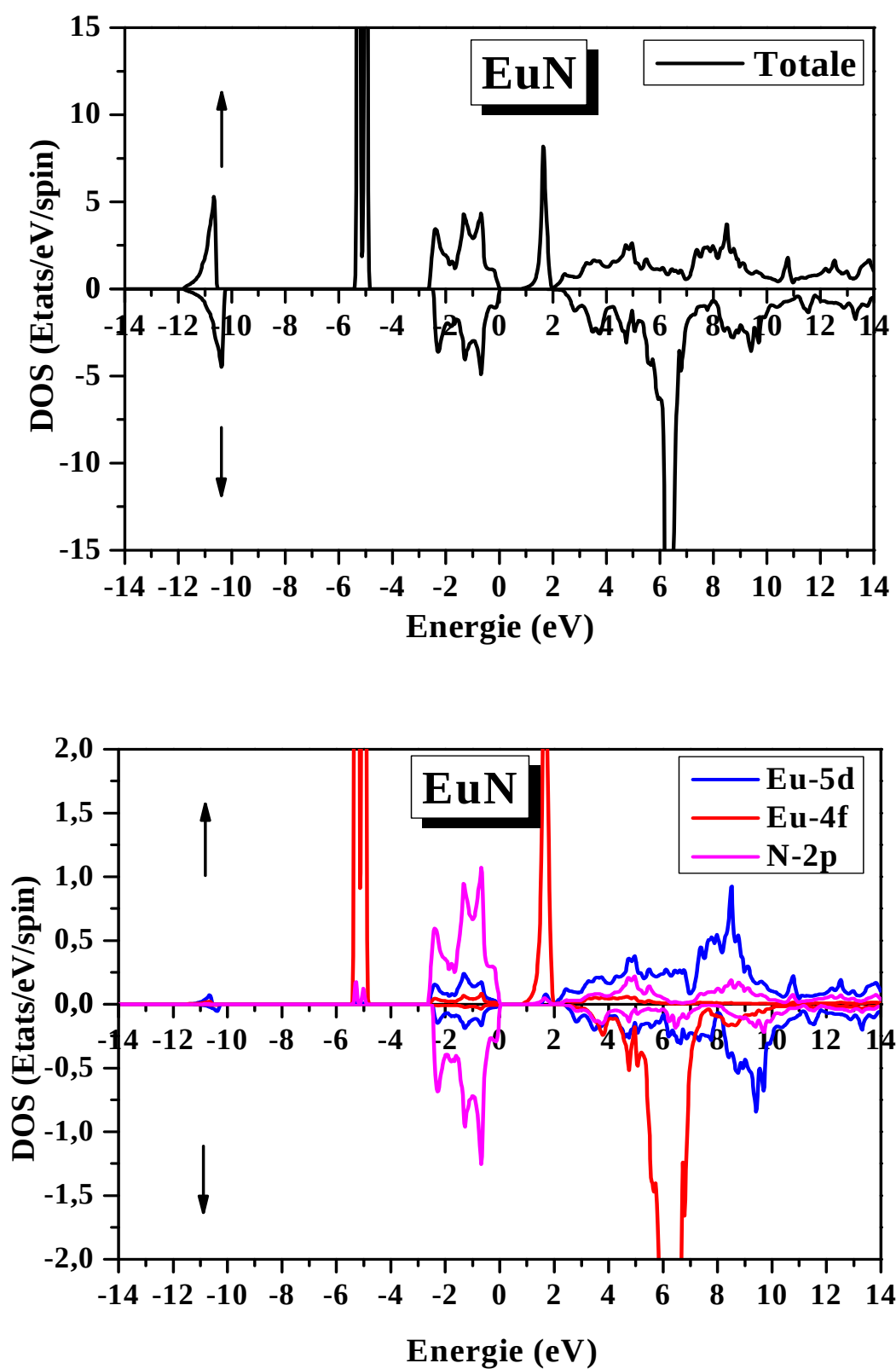


Figure IV-22 : Densités d'états totales et partielles à spin polarisé pour le matériau binaire EuN, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

IV.2.2.3 GdN:

D'après les figures (IV-23) et (IV-24) qui représente les structures de bandes et les densités d'états de spin polarisé pour le binaire GdN, pour les deux directions de spin, on observe que le bas de la bande de valence est dominé par les états 5d-Gd et que le haut de la BC montre une hybridation entre les états 5d-Gd et les états 2p-N. Le sommet de la bande valence est dominé par les états 2p-N avec une faible contribution des états 5d-Gd. Pour le spin haut, les états 4f-Gd sont totalement remplis et inclut dans la BV de ~ -5.90 à -5.37 eV. Pour les spin minoritaires, les états 4f-Gd sont totalement vides et inclut dans la BC de 5 à 7.22 eV.

Le sommet de la bande de valence est localisé en M et le bas de la bande de conduction en Γ , indique que le gap de ce matériau est indirect estimé à 1.9846 eV pour le spin up et 1.7964 eV pour le spin bas.

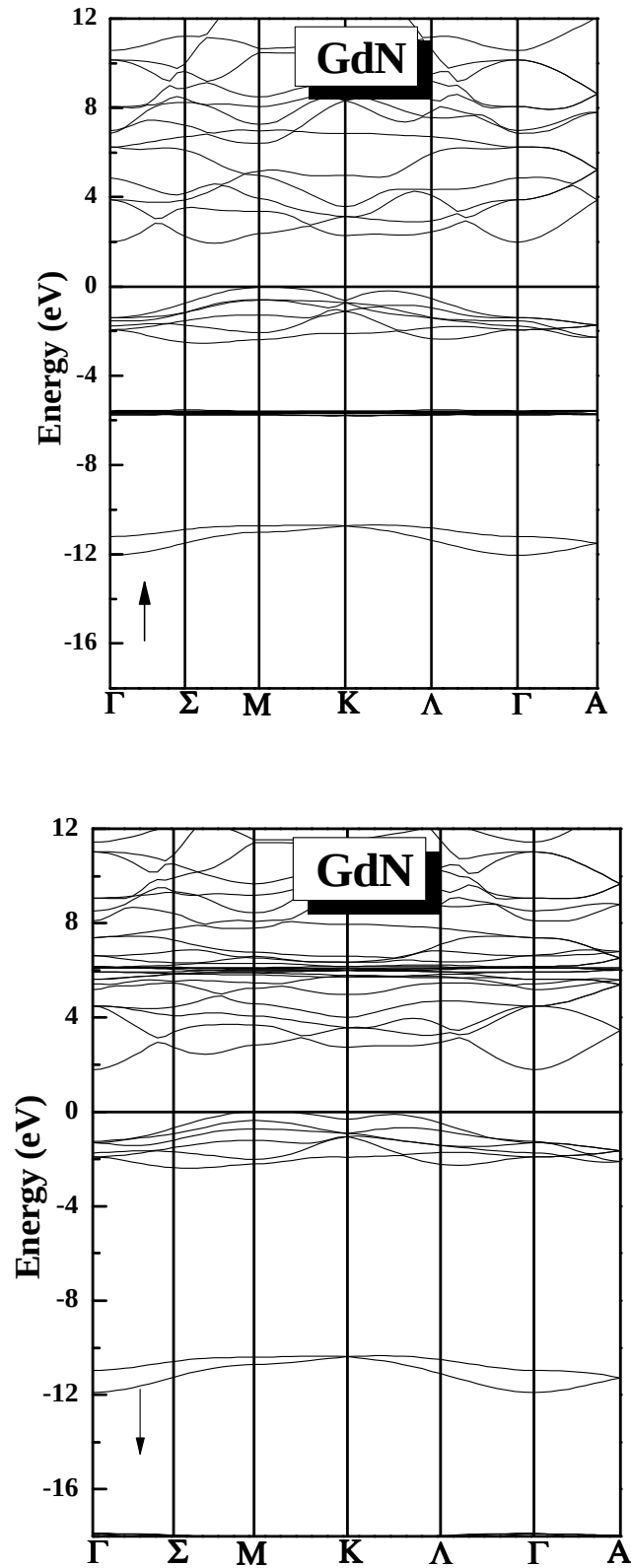


Figure IV-23: Structures de bandes pour le matériau binaire GdN ferromagnétique, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

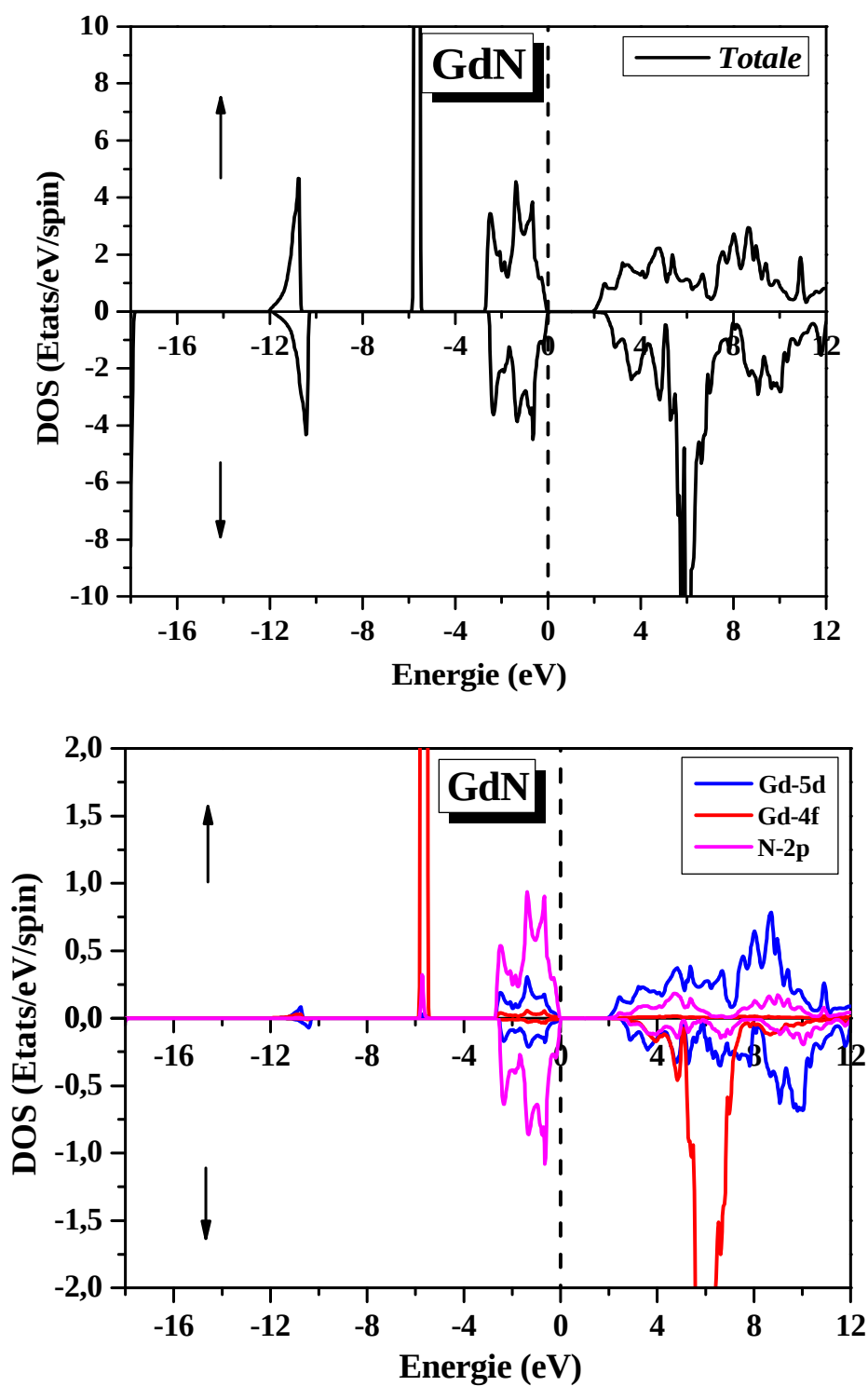


Figure IV-24: Densités d'états totales et partielles à spin polarisé pour le matériau binaire GdN, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

IV.2.2.4 ErN:

Les structures de bandes et les densités d'états de spin polarisé pour le binaire ErN sont données respectivement dans les figures (IV-25) et (IV-26), d'après ces figures on remarque que les états 4f-Er occupés sont localisés dans la bande de valence, pour les deux directions de spin, et que les états 4f-Eu occupés de spin ($\downarrow$) sont décalés vers le haut de ~ 1.2 eV, en comparaison avec ceux de spin ($\uparrow$). Les états 4f-Er vides de spin bas sont localisés au-dessus du bas de la bande de conduction environ à 4eV. Pour les deux directions de spin haut ($\uparrow$) et bas ($\downarrow$) le sommet de la bande de valence est dominés par les états 2p-N avec une faible contribution des états 5d-Er et contribution moins importante des états 4f-Er.

Le sommet de la bande de valence est localisé en M et le bas de la bande de conduction en Γ , c'est-à-dire ; le gap de ce matériau est indirect estimé à 2.2457 eV pour le spin haut et 2.3449 eV pour le spin bas. Les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie de spin up et down pour les matériaux binaires EuN, ErN et TmN sont données au tableau (IV-5).

Matériau	E_g (eV)	
	Spin $\uparrow$	Spin $\downarrow$
<i>EuN</i>	0.7916	1.6698
<i>ErN</i>	2.2457	2.3449
<i>TmN</i>	2.3107	2.3728
<i>GdN</i>	1.9846	1.7964

Tableau IV-5: L'énergie de gap indirect M $\longrightarrow$ Γ pour les composés binaires EuN, ErN, GdN et TmN dans la structure wurtzite.

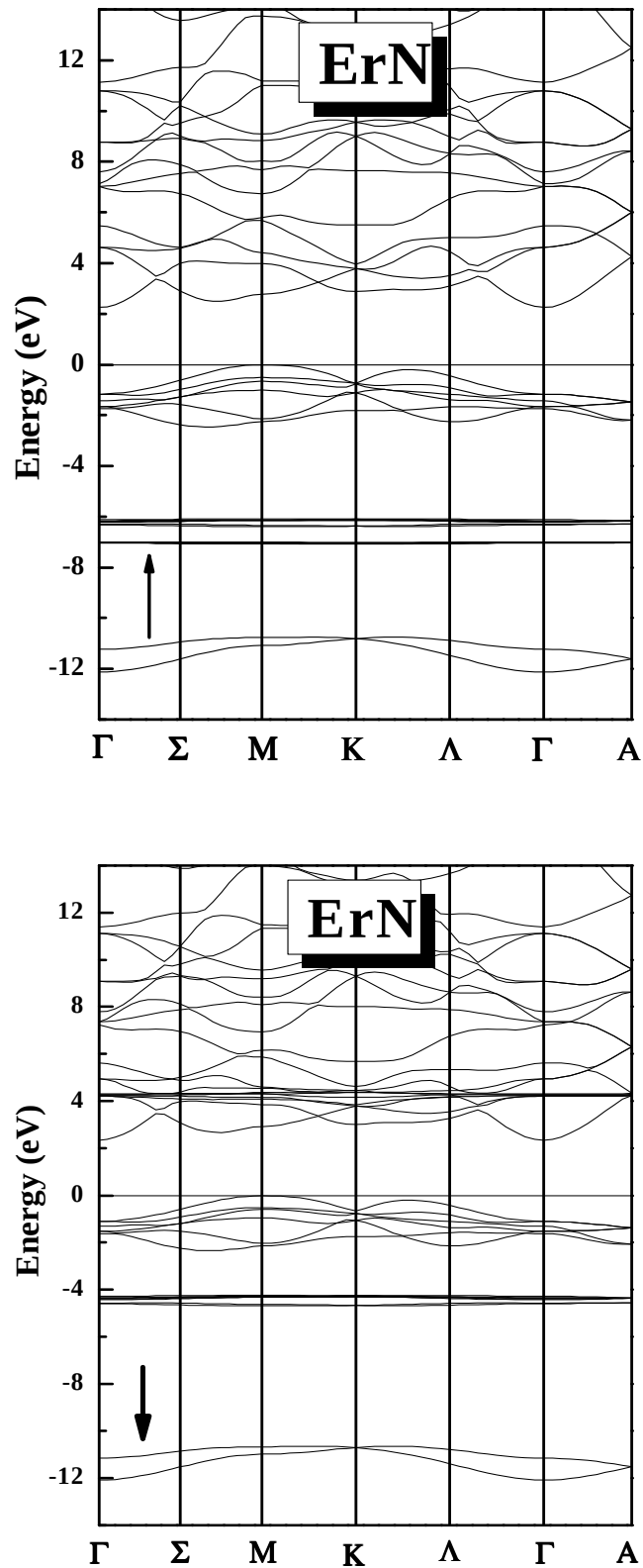


Figure IV-25: Structures de bandes pour le matériau binaire ErN ferromagnétique, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

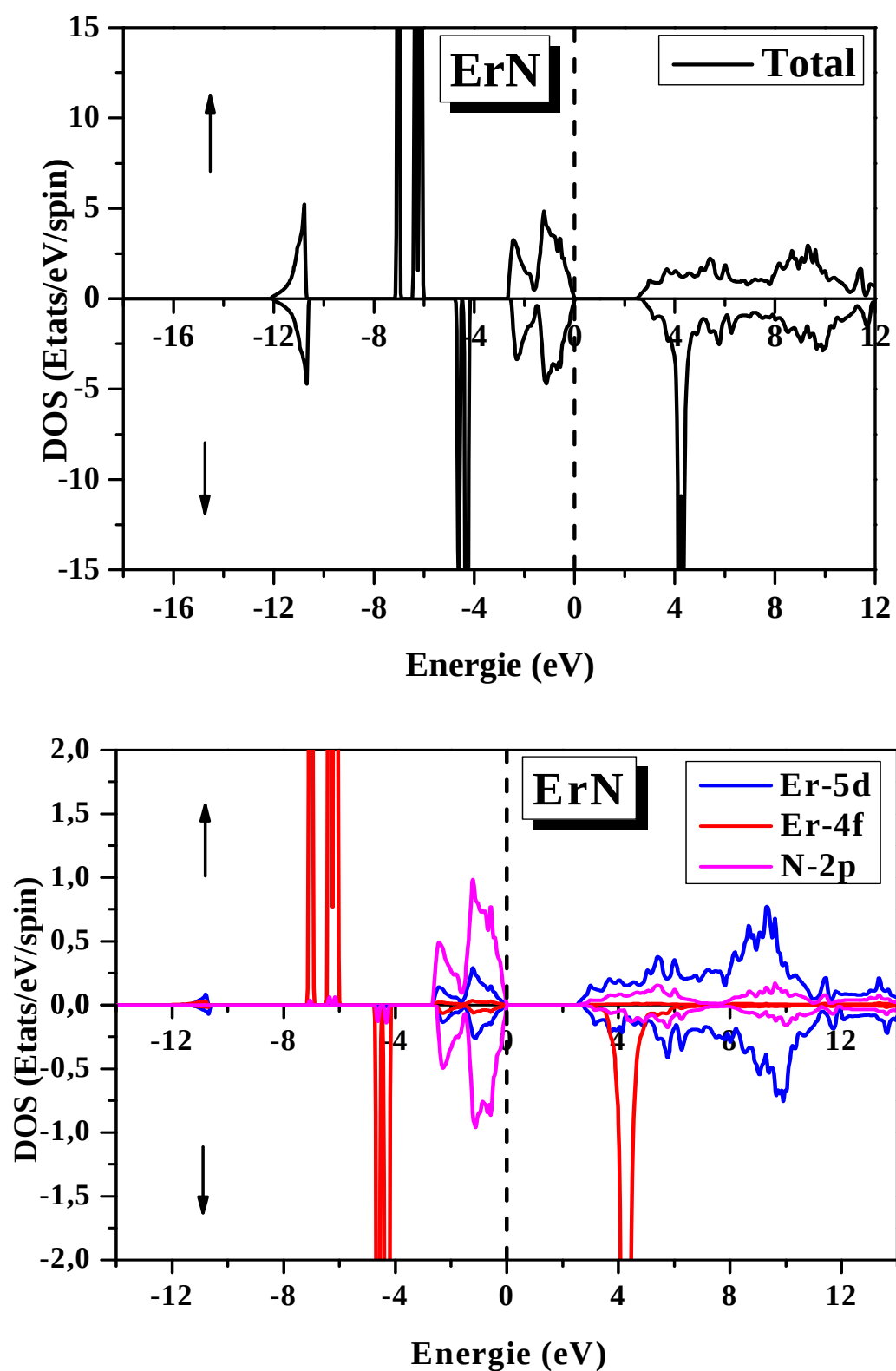


Figure IV-26: Densités d'états totales et partielles à spin polarisé pour le matériau binaire ErN, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

IV.2.2.5 TmN :

Les structures de bandes et les densités d'états de spin polarisé de TmN sont données respectivement dans les figures (IV-27) et (IV-28), d'après ces figures on remarque que les états 2s-N pour les deux directions de spin haut et de spin bas dominant le bas de la bande de valence avec une faible contribution des états 5d-Tm. On remarque ainsi que le bas de la bande de valence est suivi par les états 4f-Tm pour les deux directions de spin, et les états 4f-Tm occupés, de spin bas sont décalés vers le haut de ~ 2 eV, avec une contribution moins importante des états 5d-Tm. Les états 4f-Tm occupés sont localisés dans la bande de valence, pour les deux directions de spin et les états 4f-Tm inoccupées de spin bas sont localisés au-dessus du bas de la bande de conduction à ~ 4.1 eV.

En ce qui concerne le gap, il est indirect c'est-à-dire ; le sommet de la bande de valence est localisé en M et le bas de la bande de conduction en Γ , estimé à 2.3107eV pour le spin haut et 2.3728 eV pour le spin bas.

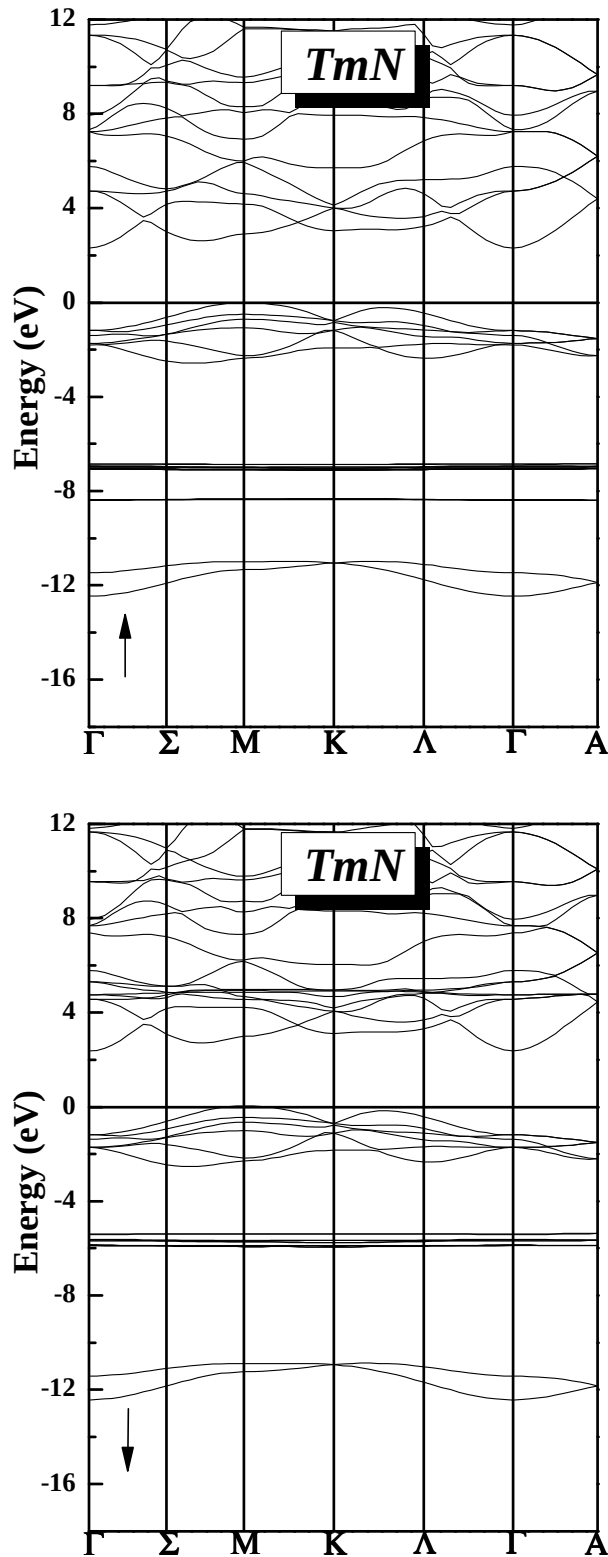


Figure IV-27: Structures de bandes pour le matériau binaire TmN ferromagnétique, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite

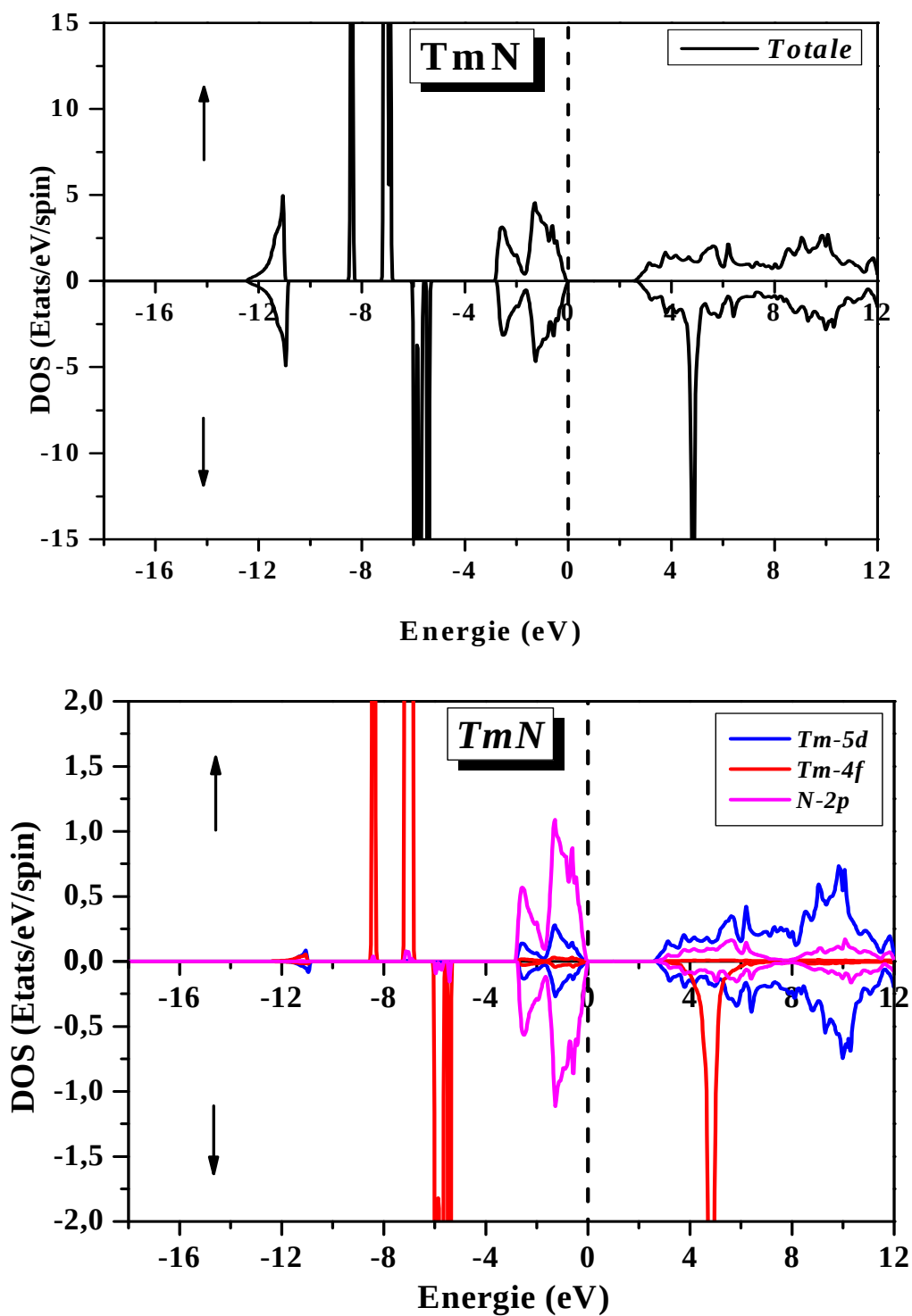


Figure IV-28: Densités d'états totales et partielles à spin polarisé pour le matériau binaire TmN, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

IV.2.3 Propriétés magnétiques des matériaux binaires EuN, ErN, GdN et TmN:

Dans le tableau (IV-6) on donne les valeurs du moment magnétique des binaires EuN, GdN, ErN et TmN:

	<i>EuN</i>	<i>ErN</i>	<i>GdN</i>	<i>TmN</i>
<i>Ion magnétique</i>	5.9854	3.0019	6.9901	1.8610
<i>N</i>	-0.1522	-0.0259	-0.0788	-0.1108
<i>Site interstitiel</i>	0.3642	0.0444	0.1772	0.0562
<i>Total u_B</i>	6.00036	3.00006	6.9999	1.9997

Tableau IV-6 : Les valeurs des moments magnétique des matériaux binaires.

D'après ce tableau on remarque que la plupart partie de ces moments magnétiques est fortement trouvée dans les sites des terres rares pour le EuN ; (Eu: 5.9854), pour le ErN ; (Er: 3.0019), pour GdN (Gd:6.9901) et pour TmN ;(Tm: 1.8610). Pour les quatre binaires il ya une faible contribution des sites interstitiels ceci est confirmé par d'autres études.

Références

- [1] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13 244. (1992)
- [2] P. Larson, R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **75**, 045114 (2007)
- [3] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5189 (1976)
- [4] M. ARLERY, Etude par microscopie électronique à transmission de couche et structure semiconductrices GaN/Al_xGa_{1-x}N, thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, I (1998)
- [5] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **30**, 244 (1944).
- [6] Z. Dridi, B. Bouhafs, and P. Ruterana, *Phys. Stat. Sol. (c)* **0 315** (2002); Z. Dridi, B. Bouhafs, and P. Ruterana, *Semicond. Sci. and Technol.* **18**, **850** (2003)
- [7] A.F. Wright and J.S. Nelson, *Phys. Rev. B* **51**, **7866** (1995)
- [8] C. Bungaro, K. Rapcewicz, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **61**, **6720** (2000)
- [9] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, R10024 (1997)
- [10] C. Stampfl, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **59**, 5521 (1998)
- [11] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **64**, 045208 (2001)
- [12] B. Daoudil, M. sehil, A. Boukraa, H. Abid, *j. nanoelectronics and materials* **1**, **65** (2008)
- [13] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **94**, 3675 (2003)

- [14] S. Strite and H. Morkoc,, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1237 (1992); and references therein.
- [15] T. Detchprohm, K. Hiramatsu, K. Itoh, and I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **31**, L1454 (1992)
- [16] J. H. Edgard, “ properties of Group III-Nitrides ” Electronic Materials information Service (EMISE) Data reviews Series, institution electrical Engineers (IEE), London (1994).
- [17] H. Schulz and K.H. Thiemann, *Solid State Commun* **23**, 815 (1977)
- [18] H. Xia, Q. Xia and A.L Ruoff, *Phys. Rev. B* **47**, 12925 (1993)
- [19] A. U. Sheleg and V. A. Savastenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **15** 1598 (1979)
- Sheleg A U and Savastenko V A *Inorg. Mater. (USSR)* **15**, 1257 (1979) (Engl. Transl.)
- [20] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera , O. Shimomura and K. Takemura, *Phys. Rev. B* **49**, 14 (1994)
- [21] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J.P. Itie, A. San Miguel, I. Grzegory and A. Polian, *Phys. Rev. B* **45**, 83 (1992)
- [22] J. Serrano and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **62**, 16612 (2000)
- [23] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **64**, 045208 (2001)
- [24] P. Carrier and S. Wei, *J. Appl. Phys.* **97**, 033707 (2005)
- [25] B.T. Liou, *Appl. Phys. A* **81**, 1459 (2005)

- [26] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, *Physical Review B* 50, 1502 (1994).
- [27] H. Schulz and K.H. Thiemann, *Solid State Commun.* **23**, 815 (1977)
- [28] M. Tanaka, S. Nakahata, K. Sogabe, H. Nakata, and M. Tobioka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1062 (1997)
- [29] K. Tsubouchi, K. Sugai and N. Mikoshiba, *Ultrasonics Symp. Proc.* **1** (New York: IEEE) (1981)
- [30] C. Stampfl, C.G. VAN de Wall. *phys. Rev. B.* 59, 5521 (1999)
- [31] E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany. *Phys. Rev. B.* 49, 7115 (1994)
- [32] M.G.M. Armanta, A. Reyes-Serrato, M.A. Borja. *Phys. Rev. B.* 62, 4890 (2000)
- [33] Y. N. Xu, W.Y. Ching, *crystals phys. Rev. B.* 48, 4335 (1993)
- [34] W. Y. Ching, B.N. Harmon. *phys. Rev. B.* 34, 5305 (1986)
- [35] I. Vurgaftman and J. R. Meyer L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001); I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* 94, 3675 (2003).
- [36] L.I. Berger, *Semiconductors Materials* (New York: Chemical Rubber Company) (1997) p 124.
- [37] Z. Dridi, B. Bouhafs, P. Ruterana, *Semicond. Sci. Technol.* 18, 850 (2003)
- [38] N.E. Christensen, I. Gorczyca, *Phys. Rev. B.* 47, 4307 (1993)
- [39] K. Miwa, A. Fukumoto, *Phys. Rev. B* 48, 7897 (1993)
- [40] X.Y. Cui, B. Delley, C. Stampfl, *J. Appl. Phys.* **108**, 103701 (2010)
- [41] P. Larson, M. Dvorak, Z. Wu, *Phys. Rev. B.* 88, 125205 (2013)
- [42] A. Majid, A. Dar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 368, 384 (2014)
- [43] N. Tandon, G.P. Das, Anjali Kshirsagar, *Phys. Rev. B* 77, 205206 (2008)

Chapitre V

***Propriétés structurales, électroniques et
magnétiques de l'alliage ternaire
 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dopé par des ions de terres
rares (Eu, Gd, Er, Tm)***

V.1 L'alliage ternaire AlGa_{1-x}N non dopé:

V.1.1 Propriétés structurales:

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul de la stabilité structurale, des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux AlGa_{1-x}N dopé par l'eupratrium (Eu), le gadolinium (Gd), l'erbium (Er) ou thulium (Tm). La première partie dans ce chapitre consiste à déterminer la structure et la phase magnétique la plus stable. La seconde consiste à étudier les propriétés électroniques et magnétiques dans la structure la plus stable, à savoir la structure de bande et la densité d'états. On a calculé les propriétés structurales et électroniques de l'alliage AlGa_{1-x}N en utilisant l'approche de la supercellule de 32 atomes pour une concentration en aluminium de $x = 0.25$ et $x = 0.5$ (Figure V-1). Les rayons MT du Ga, Al et N sont donnés au tableau IV-1 et à la figure V-2, le choix des rayons MT a été effectué en respectant les deux conditions suivantes:

- ❖ La charge des états du cœur doit être confinée à l'intérieur des sphères.
- ❖ Entre ces sphères, il ne doit pas y avoir de chevauchement.

Matériau	$R_{mt} * K_{max}$	Points K	R_{MT} (u.a.)
AlGa _{1-x} N	7	30	Al:1.8, Ga: 1.95, N: 1.6

Tableau V-1: $R_{mt} * K_{max}$, k points et R_{MT} pour l'alliage ternaire AlGa_{1-x}N.

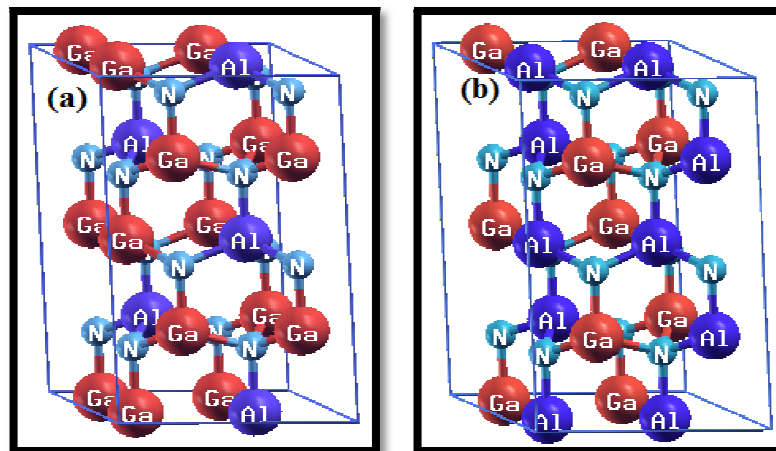
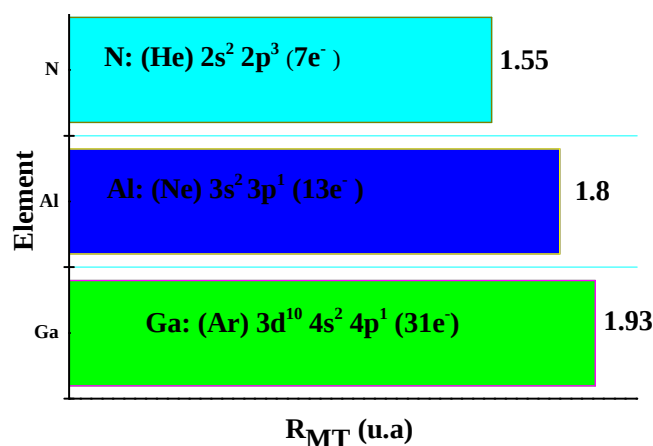


Figure V-1 : Schéma de la supercellule de 32 atomes utilisé de l'alliage Al_xGa_{1-x}N ($x=0.25$ (a), 0.5 (b)).

Figure V-2: Rayons muffin-tin R_{MT} pour l'alliage AlGa_xN.

Les figures V-3 et V-4 montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume V et en fonction du rapport c/a , puis, les figure V-5 et V-6 représentent la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume V et en fonction du rapport c/a de l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ pour $x = 0.25$ et $x = 0.5$ respectivement. Les grandeurs structurales à l'équilibre à savoir le paramètre du réseau a_0 et (c) , le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') calculées à l'aide de l'approximation LDA sont données dans le tableau V-2 en comparaison avec celles obtenues par l'expérience et par d'autres chercheurs en utilisant d'autres méthodes:

		a (Å)	c (Å)	u	B (Gpa)	B'
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$	Nos calc.	3.1571	5.0981	0.378	205.6544	4.2026
	Autres calc.	3.132 ^a	5.093 ^a	-	-	-
		3.163 ^b	5.137 ^b	-	-	-
		3.2059 ^c	5.1338 ^c	0.3781 ^c	-	-
$Al_{0.5}Ga_{0.5}N$	Nos calc.	3.1266	5.0747	0.377	209.0454	4.4724
	Autres calc.	3.139 ^b	5.085 ^b	-	-	-
		3.1718 ^c	5.1012 ^c	0.3790 ^c	-	-

^a réf [1], ^b réf [2], ^c réf [4]

Tableau V-2: le paramètre du réseau a et c , le paramètre interne u , le module de compressibilité et sa dérivé pour le matériau $Al_xGa_{1-x}N$ ($x = 0.25$ et $x = 0.5$) dans la structure wurtzite.

D'après ce tableau on remarque une sous-estimation des paramètres de maille calculés par l'approximation LDA par rapport à l'expérience. En générale nos résultats sont en bon accord avec d'autres calculs.

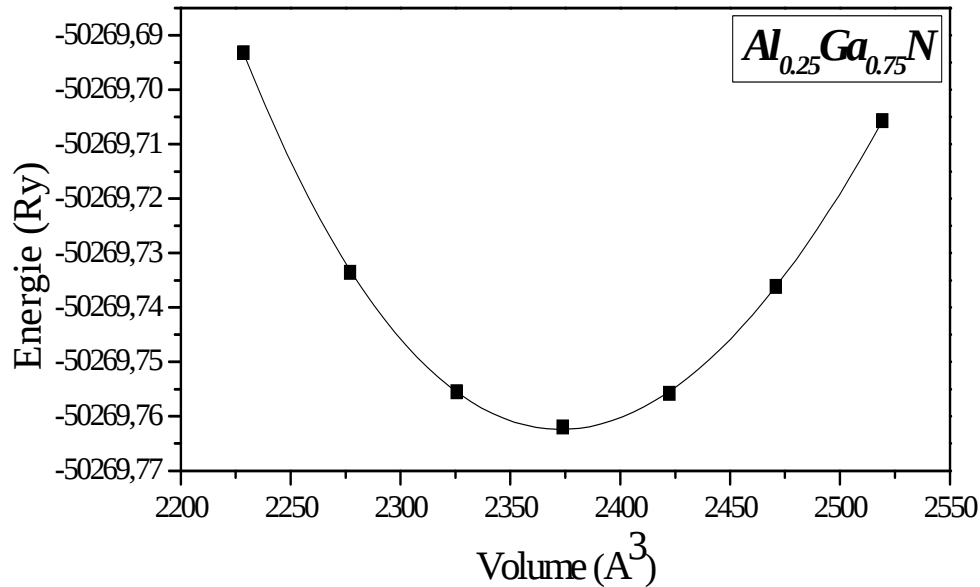


Figure V-3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ternaire $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ dans la structure wurtzite.

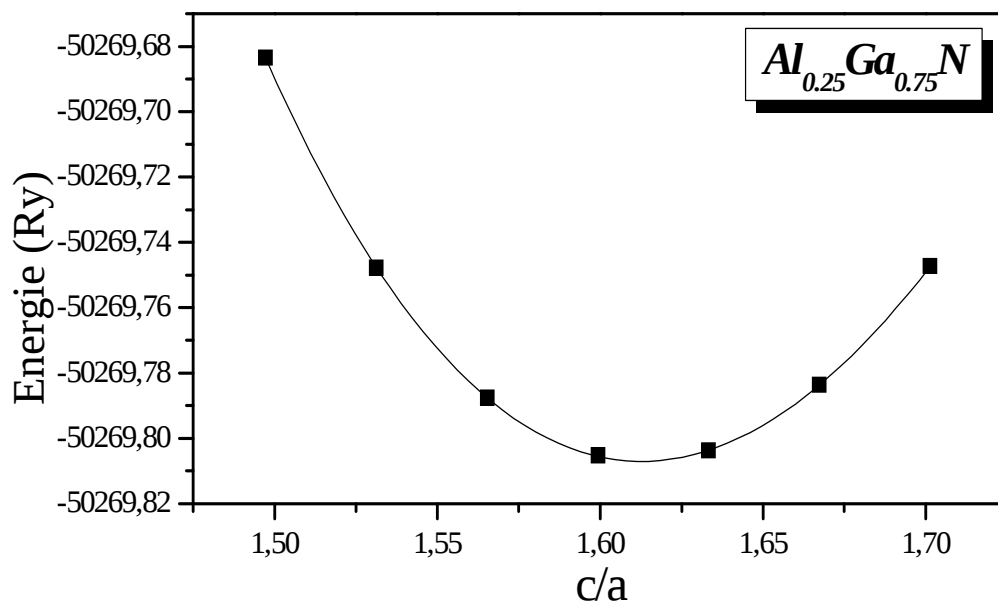


Figure V-4 : La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le matériau ternaire $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ dans la structure wurtzite.

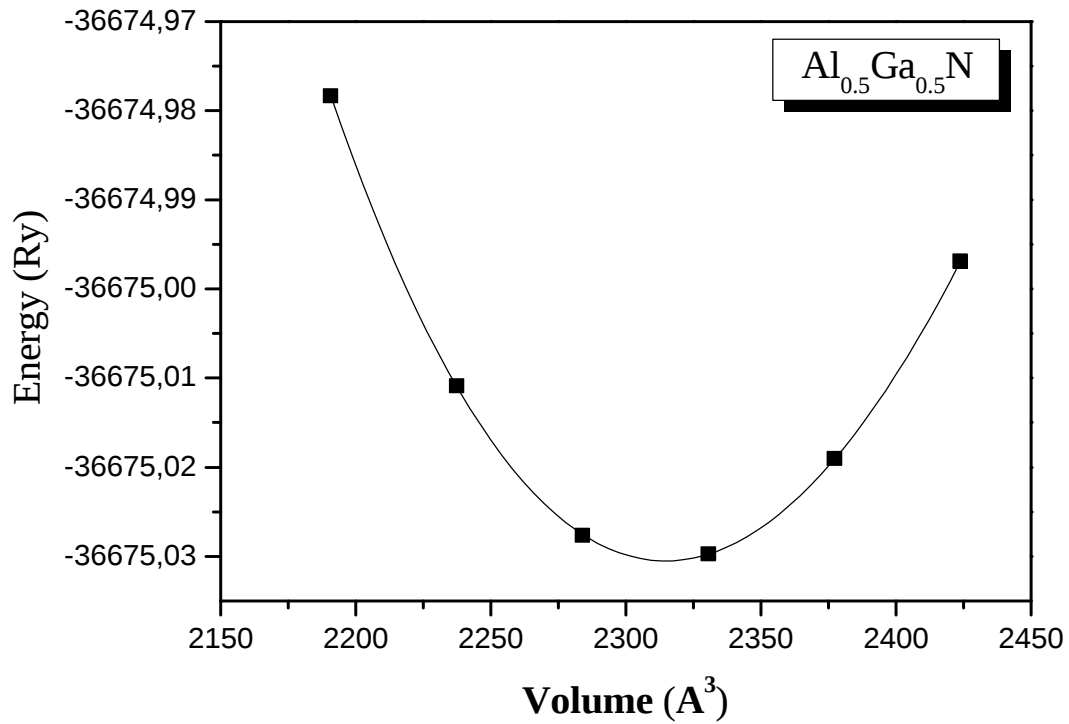


Figure V-5: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le ternaire Al_{0.5}Ga_{0.5}N dans la structure wurtzite.

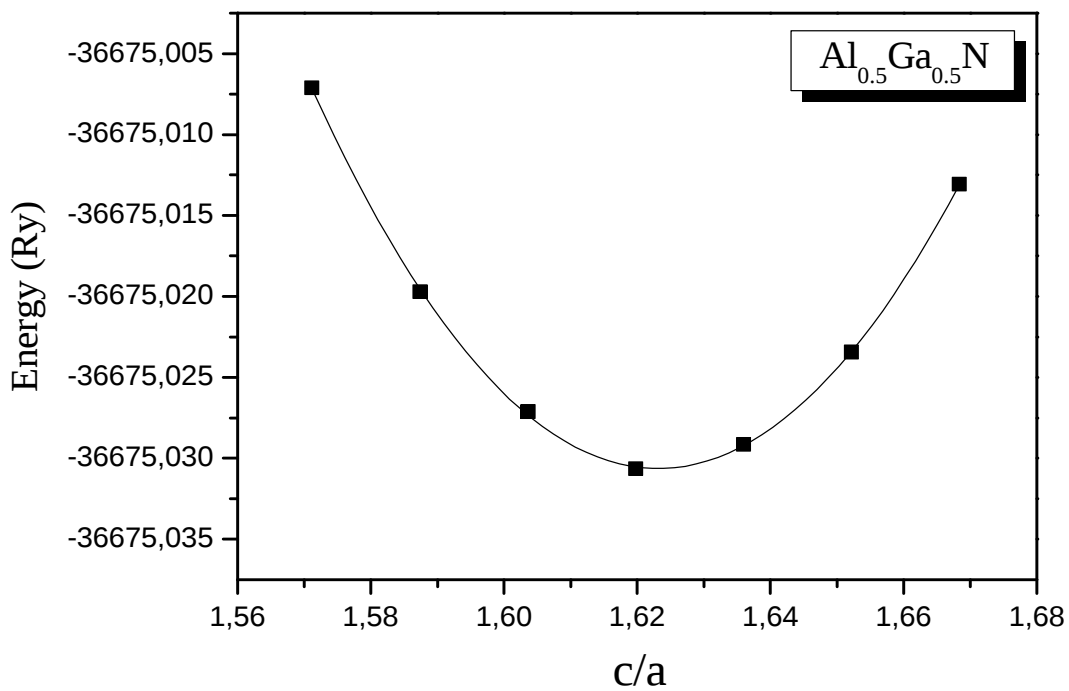


Figure V-6: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le matériau ternaire Al_{0.5}Ga_{0.5}N dans la structure wurtzite.

V.1.2 Propriétés électroniques:

Les structures de bande et les densités d'états total et partielle de l'alliage Al_xGa_{1-x}N ($x = 0.25$ et $x = 0.5$) sont données respectivement dans les figures (V-7), (V-8), (V-9) et (V-10). Le haut de la bande de valence est choisi comme origine de l'échelle des énergies. De ~ -6.8 jusqu'à le sommet de la BV, les bandes sont originaires essentiellement des états 2p-N avec une contribution moins importante des états 2p-Al et Ga-p. De ~ -15.5 à -11.2 eV, les bandes sont dominés par les états 3d-Ga et 2p-Al avec une faible contribution des états 2p-N et importante pour les états N-s. Le sommet de la bande valence est dominé par les états 2p-N et 2p-Al avec une faible contribution des états 3d-Ga.

La structure de bande montre un gap direct estimé à 2.4673 eV pour Al_{0.25}Ga_{0.75}N et 3.2064 eV pour Al_{0.5}Ga_{0.5}N, ses valeurs sont sous-estimé par rapport à l'expérience [6]. On constate ainsi que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au même point k, précisément au point Γ de la première zone de Brillouin. Nous avons rassemblé dans le tableau V-3 les valeurs de la bande interdite de l'alliage Al_xGa_{1-x}N comparés avec d'autres résultats et aux valeurs expérimentales.

En comparaison avec les résultats expérimentaux, nous notons que notre calcul sousestime légèrement la valeur de l'énergie de gap par rapport à la valeur expérimentale et reste en bon accord avec les résultats théoriques. Ceci est due à l'utilisation de la LDA.

Matériau	Notre calcule	Autre calcule	Exp
Al _{0.25} Ga _{0.75} N	2.4673	2.02 ^a , 2.319 ^b , 2.261 ^c	3.873 ^d
Al _{0.5} Ga _{0.5} N	3.2086	2.830 ^b , 2.396 ^a , 3.3165 ^e	-

^a réf [3], ^b réf [4], ^c réf [5], ^d réf [6], ^e réf [7]

Tableau V-3: Les valeurs de la bande interdite de l'alliage Al_xGa_{1-x}N calculer par LDA dans la structure wurtzite.

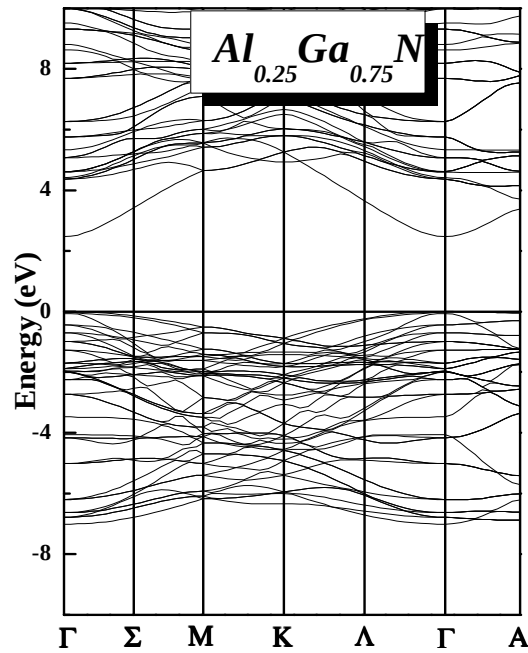


Figure V-7: Structure de bande de l'alliage Al_{0.25}Ga_{0.75}N, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

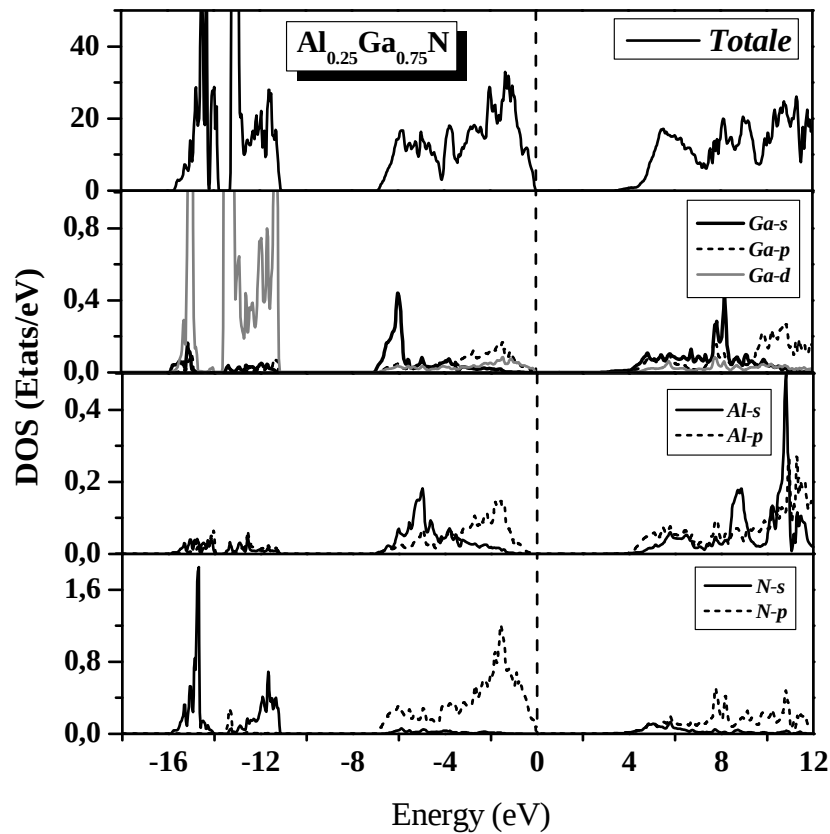


Figure V-8: Densités d'états totales et partielles de l'alliage Al_{0.25}Ga_{0.75}N, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

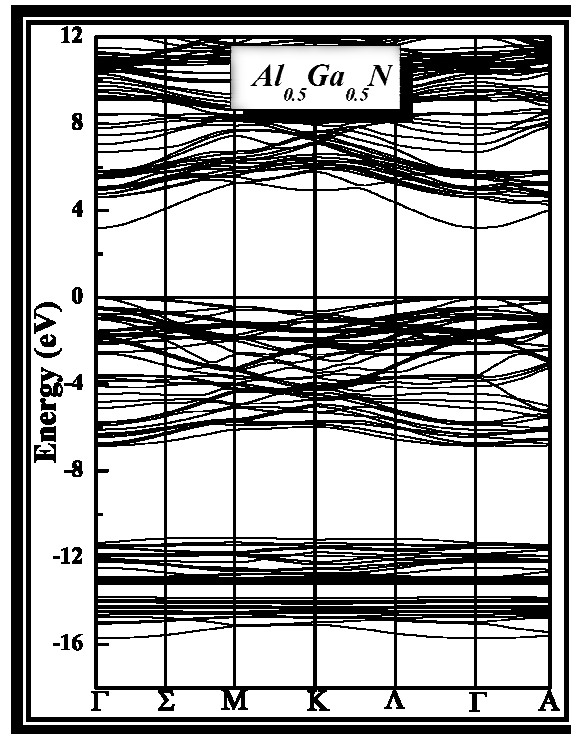


Figure V-9: Structure de bande de l'alliage Al_{0.5}Ga_{0.5}N, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

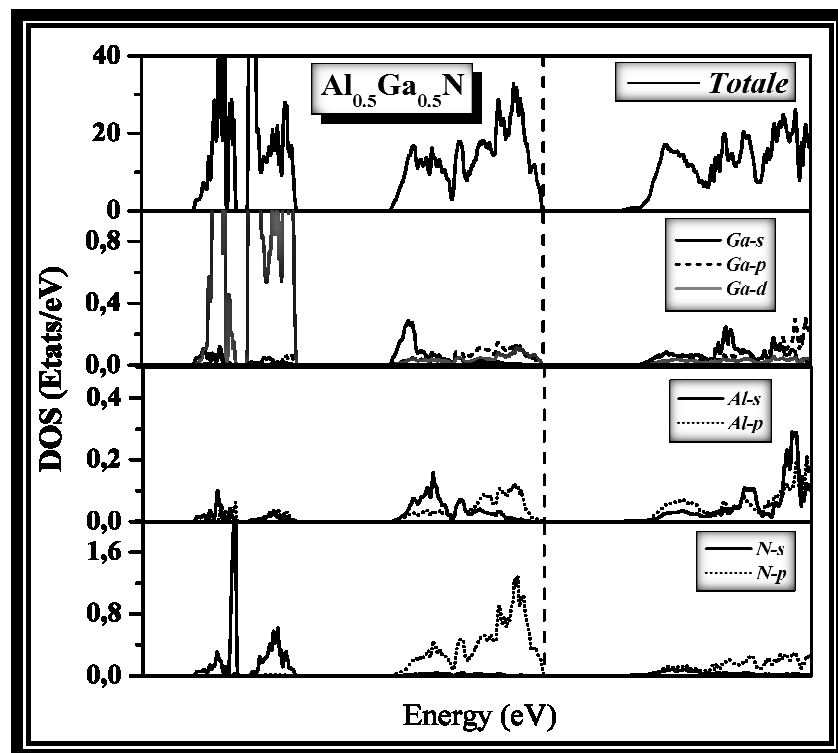


Figure V-10: Densités d'états totales et partielles de l'alliage Al_{0.5}Ga_{0.5}N, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

V.2. L'alliage ternaire Al_xGa_{1-x}N dopé par des ions de terres rares (Eu, Gd, Er ou Tm):

De nombreux auteurs ont démontré l'augmentation de la PL des ions de terres rares, d'Eu dans GaN [8, 9], de Tb dans GaN [10], ou de Tm dans GaN [11], des terres rares (Tb, Ho, Eu, Dy, Sm, Tm, Er) dans une matrice d'AlN [12-19], d'Eu ou Er dans GaN [20], d'Eu dans AlGa_N [21]. Dans ce chapitre nous étudierons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage AlGa_N dopé par l'euporium (Eu), le gadolinium (Gd), l'erbium (Er) ou le thulium (Tm).

V .2.1 Propriétés structurales:

Nous avons utilisé l'approche de la supercellule de 32 atomes pour calculer les propriétés structurales de l'alliage AlGa_N dopé par des ions de terres rares, en utilisant la cellule unité dans laquelle les terres rares ont été substituées en aluminium à une concentration de 6.25% (Figure V-11). Les rayons MT du Eu, Gd, Er, Tm, Ga, Al et N sont donnés au tableau V-4 et à la figure V-12. On a pris le paramètre $R_{mt} \cdot k_{max}$ (R_{MT} : le rayon minimum de la sphère atomique et k_{max} : le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) qui contrôle la taille des bases égale à 7. Les densités de charges et le potentiel sont développés en série de Fourier dans les sites interstitielles, avec un paramètre de coupure des ondes planes $G_{max}=16$.

Tandis qu'on a estimé le nombre total des points spéciaux K dans la zone irréductible de Brillouin **IZB** en répétant le calcul avec différents points. On a trouvé la convergence de calcul est correspond à **17 points spéciaux**. A titre d'exemple, la figure V-13 représente le cas du matériau AlGa_N:Gd

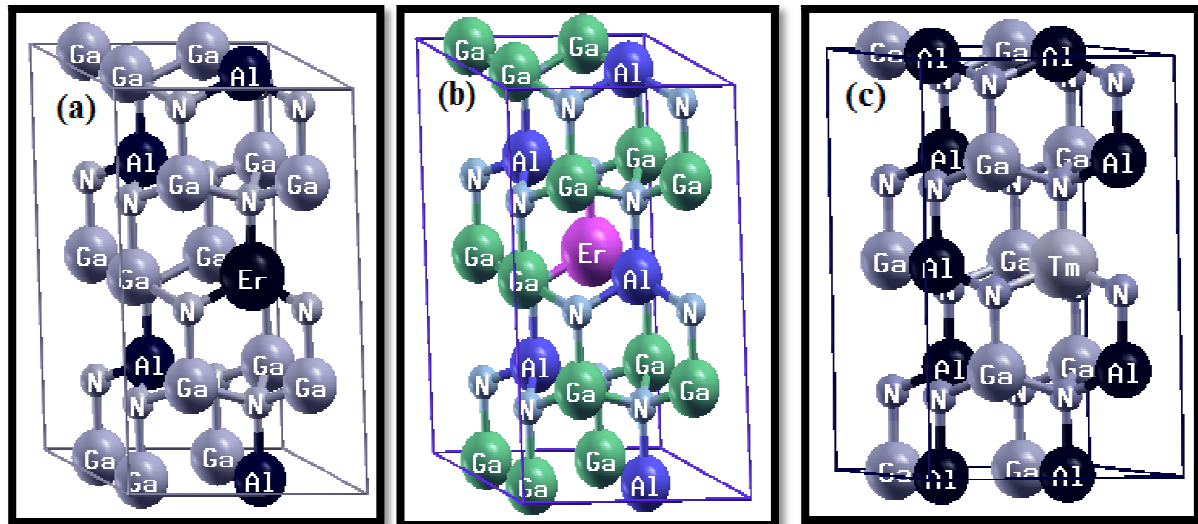


Figure V-11: Schéma de la supercellule de 32 atomes pour les matériaux $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}:\text{Er}_{(\text{Al site})}$ (a), $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}:\text{Er}_{(\text{Ga site})}$ (b) et $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}:\text{Tm}_{(\text{Al site})}$ (c)

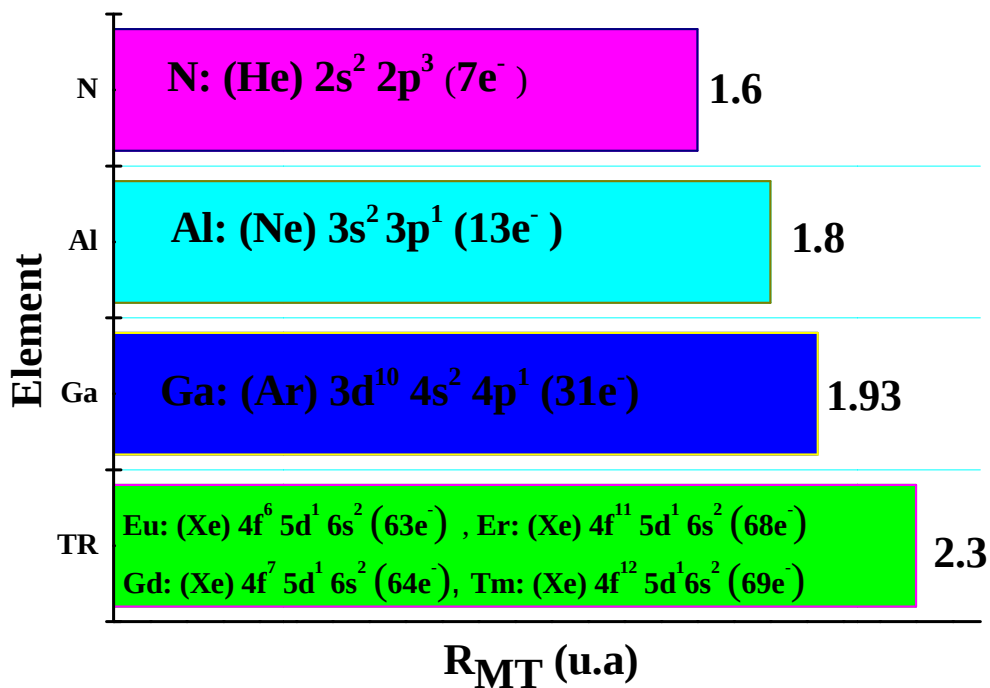


Figure V-12: Rayons muffin-tin R_{MT} , pour l'alliage AlGa₂N dopé par Eu, Gd, Er, Tm.

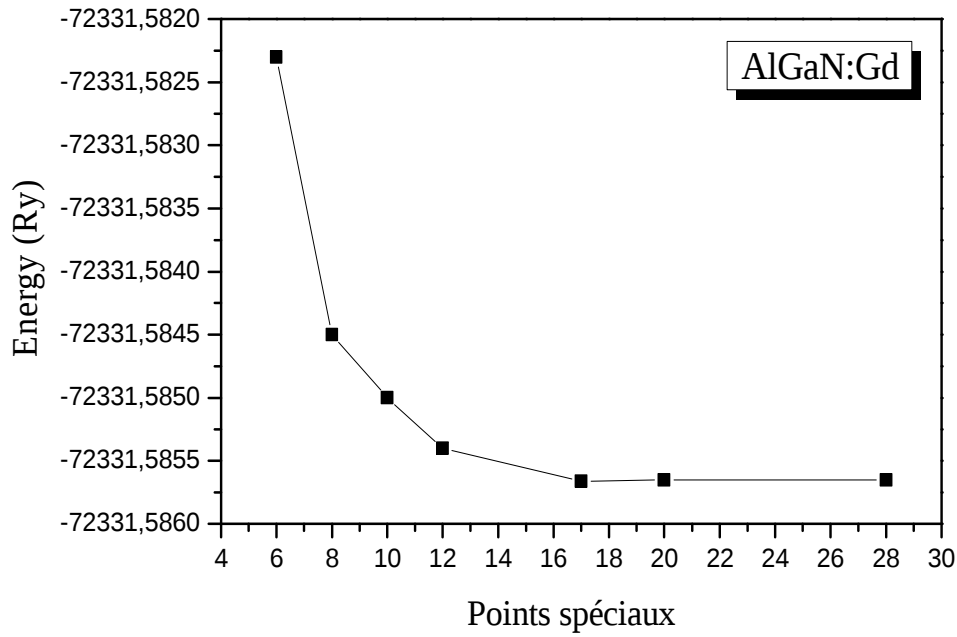


Figure V-13: La variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux sélectionnés dans la première zone de Brillouin pour le composé AlGa_{0.75}N:Gd.

Matériau	$R_{mt} * K_{max}$	Points spéciaux	$R_{mt} (u.a.)$
AlGa _{0.75} N:TR	7	17	TR :2.2, Al :1.85, Ga :1.95, N :1.6

Tableau V-4 : $R_{mt} * K_{max}$, k points et R_{MT} des matériaux AlGa_{0.75}N:TR (TR=Eu, Gd, Er, Tm)

Les valeurs de l'énergie de formation calculée pour AlGa_{0.75}N:TR (TR=Eu, Gd, Er, Tm) sont donné dans le tableau V-5, dans laquelle les terres rares ont été substituées en galium ou en aluminium en utilisant l'équation suivante [22]:

$$E_f [TR_{Ga}] = E_{tot} [Al_{0.25}Ga_{0.75}N(TR_{Ga})] - E_{tot} [Al_{0.25}Ga_{0.75}N] - \mu_{TR} + \mu_{Ga} + qE_f$$

$$E_f [TR_{Al}] = E_{tot} [Al_{0.25}Ga_{0.75}N(TR_{Al})] - E_{tot} [Al_{0.25}Ga_{0.75}N] - \mu_{TR} + \mu_{Al} + qE_f$$

Avec $E_{tot} [Al_{0.25}Ga_{0.75}N]$, $E_{tot} [Al_{0.25}Ga_{0.75}N(TR_{Ga})]$, $E_{tot} [Al_{0.25}Ga_{0.75}N(TR_{Al})]$ représente l'énergie totale pour $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$, $Al_{0.25}TR_{0.0625}Ga_{0.6875}N$ et $Al_{0.1875}TR_{0.0625}Ga_{0.75}N$ respectivement. μ_{Ga} , μ_{Al} et μ_{Gd} sont les potentiel chimique pour Ga, Al, et TR respectivement, q représente the charge state des ions de terres rares

(TR), et E_f est le niveau Fermi. D'après le tableau on voit que le site préféré pour le dopage de l'alliage AlGa₂N est l'atome d'Aluminium. Les valeurs obtenues sont supérieures en comparaison avec celles du magnésium dans l'alliage AlGa₂N [5].

	$E_f(eV)$	
	$Al_{0.25}Ga_{0.75}N(TR_{Ga})$	$Al_{0.25}Ga_{0.75}N(TR_{Al})$
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N:Eu$	6.6422	4.3180
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N:Gd$	4.9402	2.5568
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N:Er$	6.5184	4.1820
$Al_{0.5}Ga_{0.5}N:Tm$	7.8190	5.4500

Tableau V-5: L'énergie de formation pour les matériaux AlGa₂N:TR_(Ga) et AlGa₂N:TR_(Al) (TR= Eu, Gd, Er, Tm)

On a effectué un calcul dans la phase ferromagnétique et antiferromagnétique pour les matériaux AlGa₂N:TR pour les étudier dans leur phase la plus stable dans la quelle deux atomes de terres rares ont été substitué on aluminium comme montre la figure V-14. Les résultats obtenu sont dans le tableau V-6, nous avons constaté que nos matériaux AlGa₂N:TR sont stables dans la phase ferromagnétique.

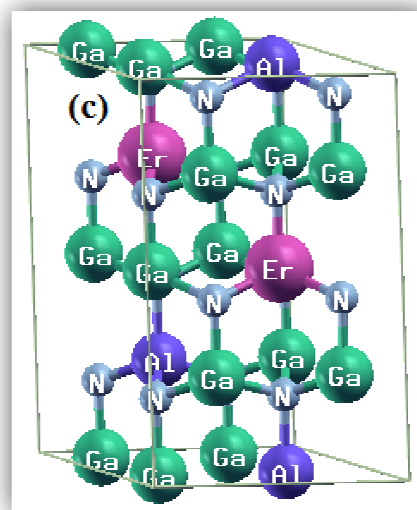


Figure V-14: Schéma de la supercellule de 32 atomes pour le matériau $Al_{0.125}Ga_{0.75}N:Er_{(Al\ site)}(c)$

Les résultats obtenus pour les paramètres du réseau a et c , le module de compressibilité, sa dérivé et la différence sont donnés dans le tableau V-6:

Matériau		a (Å)	c (Å)	B (GPa)	B'	$\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ (meV)
AlGa_N:Eu _(Al site)	Nos calc.	3.2079	5.1750	188.5163	4.5142	+28.6144
AlGa_N:Gd _(Al site)	Nos calc.	3.2018	5.1811	190.2006	4.8265	+17.068
AlGa_N:Er _(Al site)	Nos calc.	3.1946	5.1747	192.9187	4.4595	+49.5312
AlGa_N:Tm _(Al site)	Nos calc.	3.1739	5.1411	196.6701	4.2069	+421.00

Tableau V-6: Les paramètres de mailles a et c , le module de compressibilité B , sa dérivé B' et ΔE pour les matériaux AlGa_N:TR_(Al site) (TR=Eu, Gd, Er, Tm).

Les paramètres du réseau des matériaux AlGa_N:Eu, AlGa_N:Gd, AlGa_N:Er et AlGa_N:Tm sont supérieurs en comparaison avec l'alliage Al_{0.25}Ga_{0.75}N et Al_{0.5}Ga_{0.5}N. Nous remarquons aussi que les paramètres de mailles a et c diminuent avec l'augmentation du numéro atomique des terres rares, contrairement aux modules de compressibilités qui augmentent avec celui-ci.

Dans les figures (V-15, V-16, V-17, V-18, V-19, V-20, V-21, V-22, V-23, V-24, V-25 et V-26) ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume et en fonction du rapport c/a pour les matériaux AlGa_N:TR (TR=Eu, Gd, Er Tm).

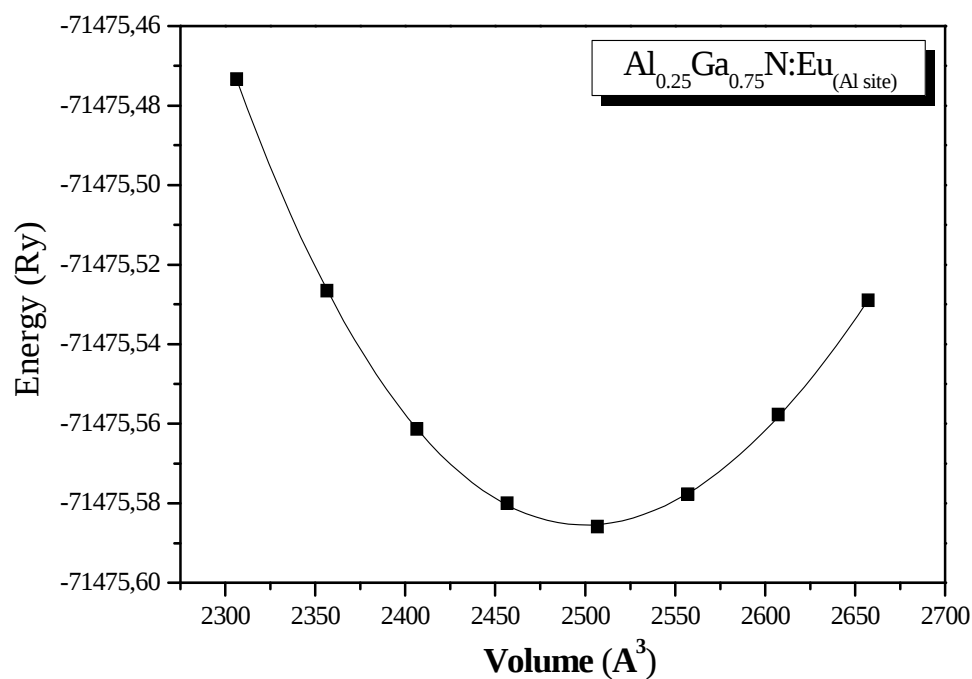


Figure V-15: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le matériau

$\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N:Eu}_{(\text{Al site})}$ dans la structure wurtzite.

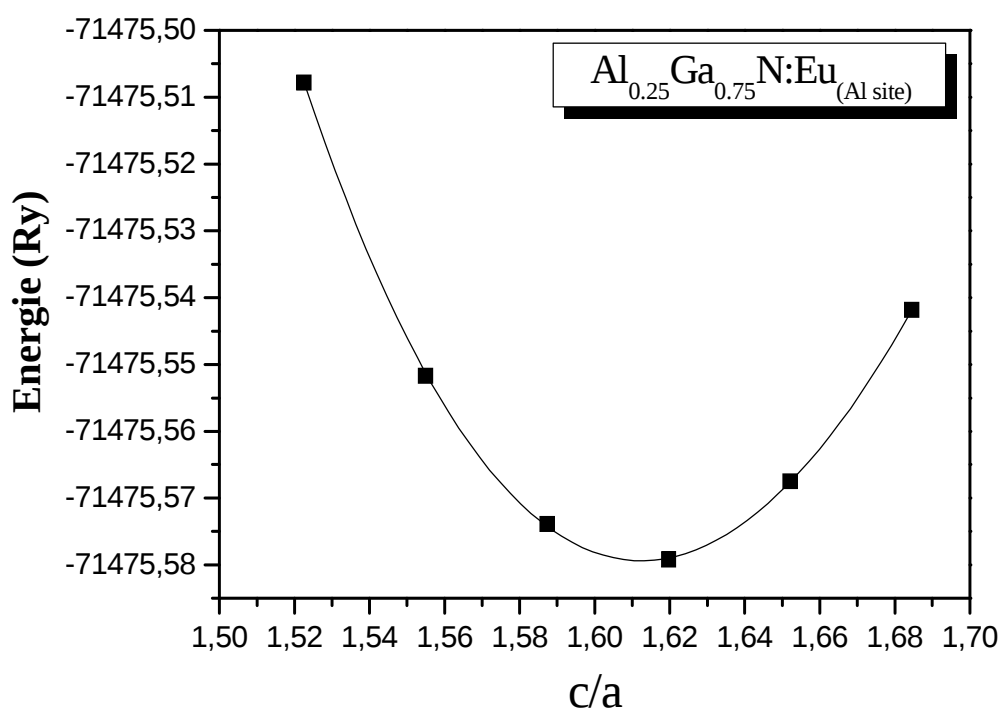


Figure V-16: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le

matériau $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N:Eu}_{(\text{Al site})}$ dans la structure wurtzite.

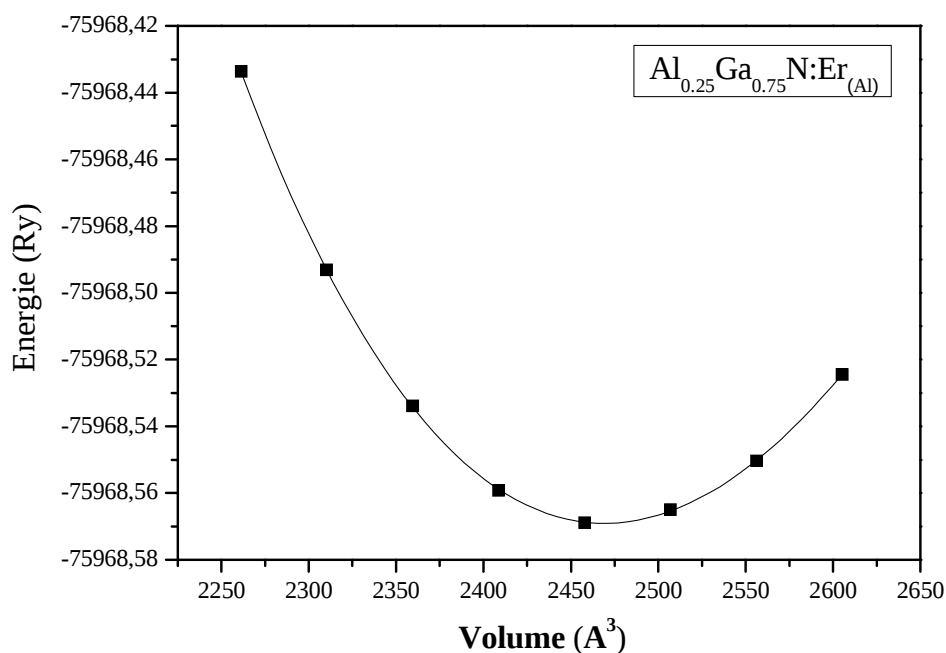


Figure V-17: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le matériau $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N:Er}$ dans la structure wurtzite.

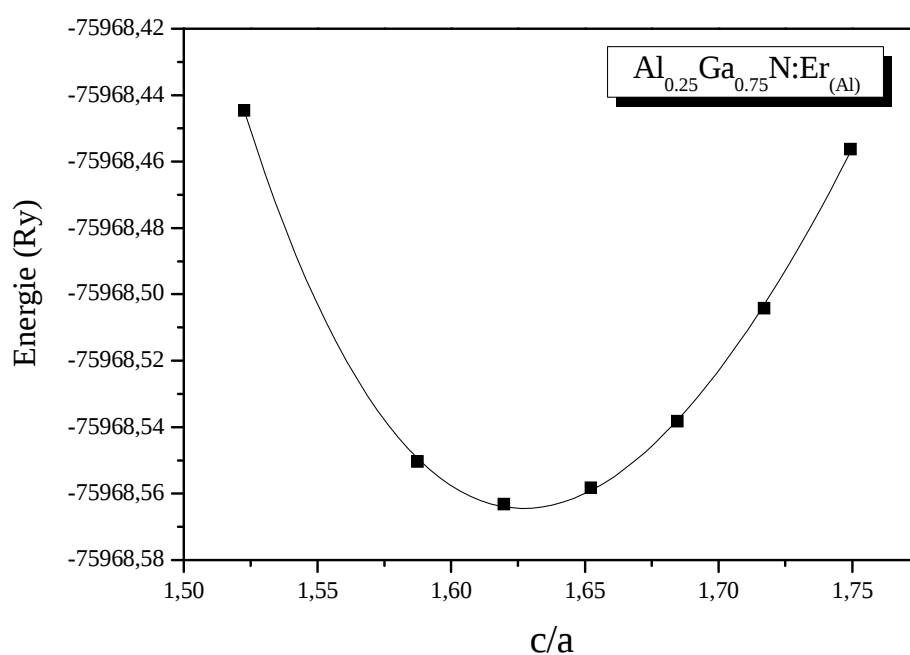


Figure V-18: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le matériau $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N:Er}$ dans la structure wurtzite.

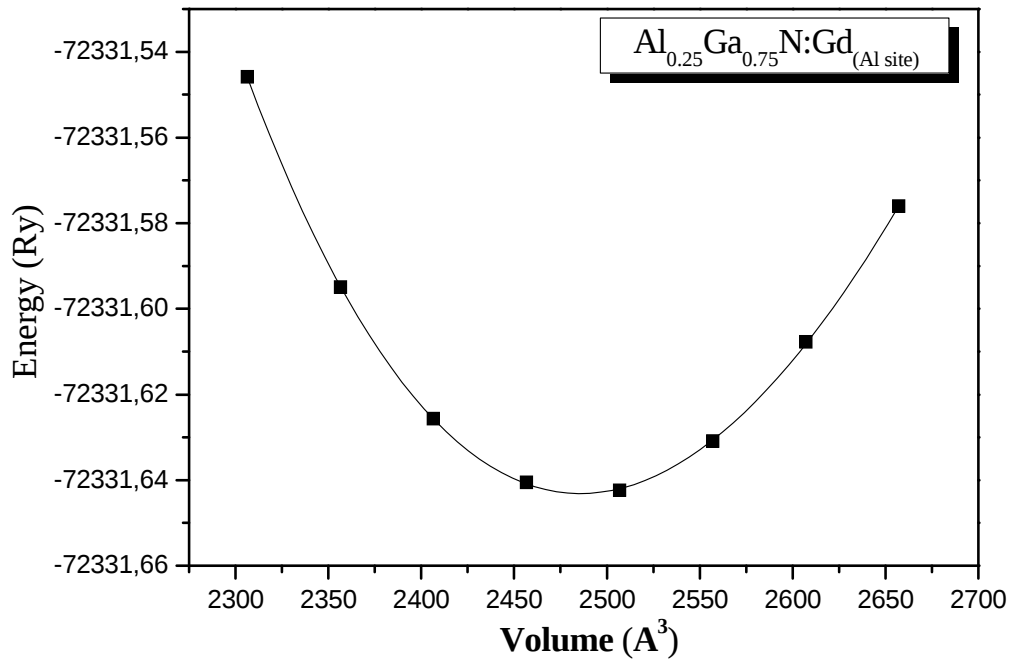


Figure V-19: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le matériau $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}:\text{Gd}_{(\text{Al site})}$ dans la structure wurtzite.

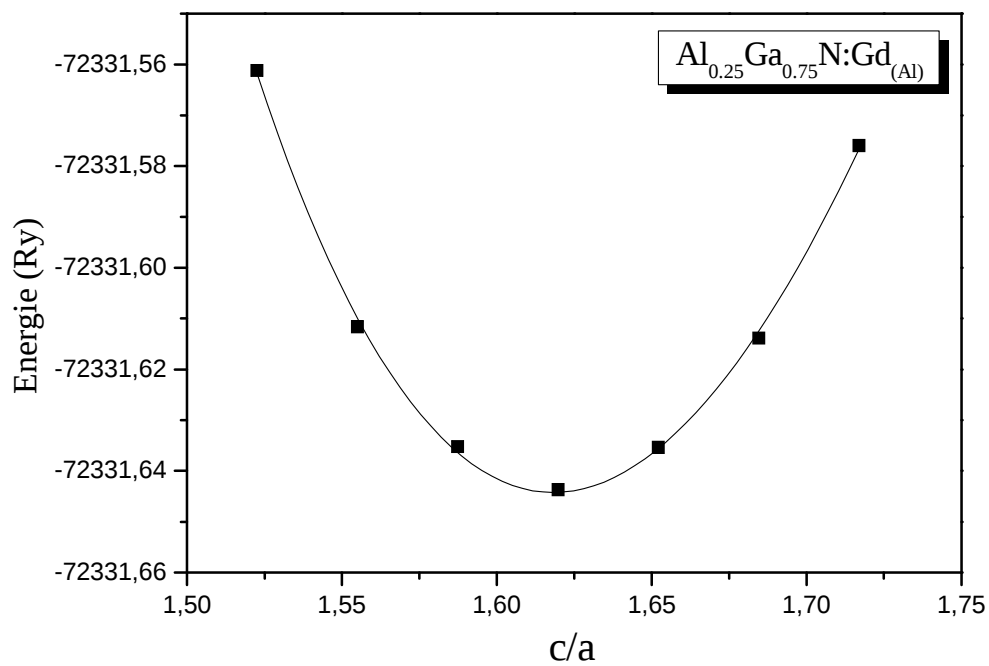


Figure V-20: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le matériau $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}:\text{Gd}_{(\text{Al site})}$ dans la structure wurtzite.

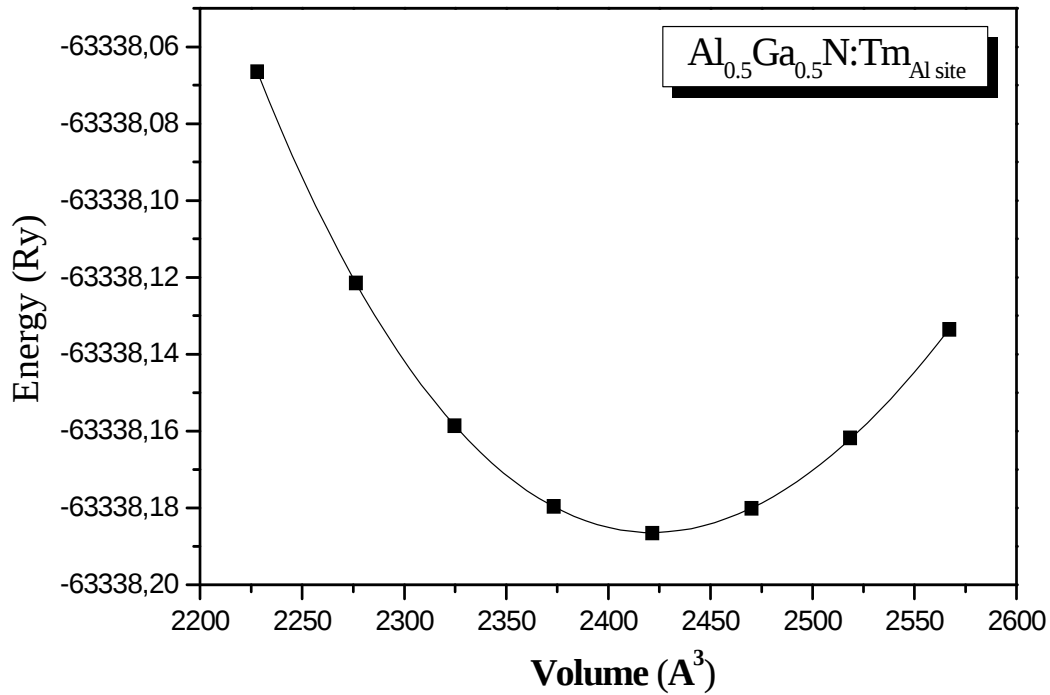


Figure V-21: La variation de l'énergie totale en fonction du volume V pour le matériau $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N:Tm}_{\text{(Al site)}}$ dans la structure wurtzite.

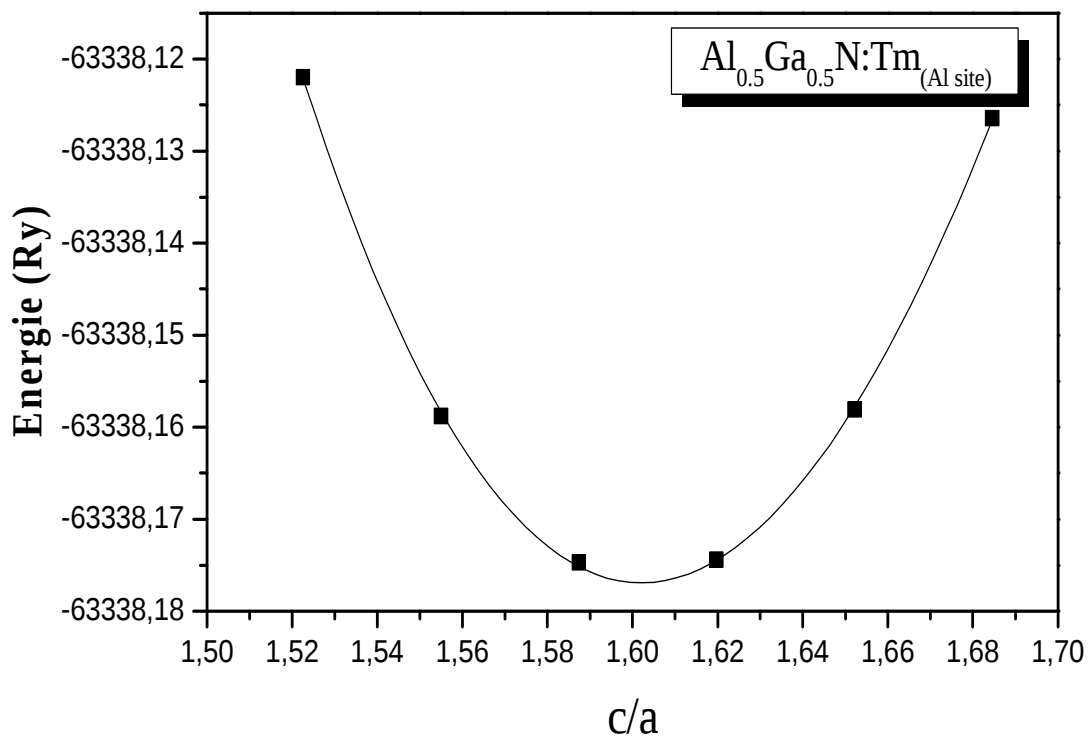


Figure V-22: La variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour le matériau $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N:Tm}_{\text{(Al site)}}$ dans la structure wurtzite.

V.2.2. Propriétés électroniques:

V.2.2.1. L'alliage Al_{0.25}Ga_{0.75}N dopé par Eu:

Dans le but d'identifier avec précision les états formant chaque bande nous avons tracé les structures de bandes, les densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS), les résultats sont représentés sur les (figure V-23) et (figure V-24).

D'après ces figures, pour les spin majoritaires, les bandes de ~ -4.46 eV à -0.76 eV sont dominées par les états 4f-Eu avec une faible contribution des états *Ga-3d* et *Eu-5d*. Pour le spin bas, le bas de la bande valence de ~ -7 à -1.9 eV, les bandes sont dominées par les états *2p-N*, *3d-Ga* et *4p-Ga*, à l'intervalle de ~ -1.9 jusqu' à le sommet de la BV et pour les deux directions de spin haut et bas, les bandes sont dominées par les états 5d-Eu avec une faible contribution des états *2p-Al*, *2p-N* et *4f-Eu*. Les deux structures de bande montrent un gap indirect en $M \rightarrow \Gamma$ estimé à 1.1369 eV et 1.3356 eV respectivement, c'est-à-dire ; le sommet de la bande de valence est localisé en M, et le bas de la bande de conduction est trouvé en Γ .

Les densités d'états partielles reportées dans la figure (V-16) ont été calculées pour les états *4f-Eu*, *5d-Eu*, *s-Eu*, *s-Ga*, *p-Ga*, *3d-Ga*, *s-Al*, *2p-Al*, *s-N* et *2p-N*. Le sommet de la bande de valence, pour les deux directions de spin, montre une hybridation entre les états *2p-N* et *s-Eu* et une faible contribution des états *5d-Eu*. Concernant les spins majoritaires, les états 4f-Eu occupé sont localisés dans la BV de -4.46 à -0.76 eV, tandis que les états 4f-Eu inoccupés sont localisés dans la bande de conduction de 3.20 à 4.40 eV. Pour les spins minoritaires les états 4f-Eu sont totalement vides et sont inclut dans la bande de conduction de 5.80 à 10.48 eV qui hybrident avec les états 5d-Eu.

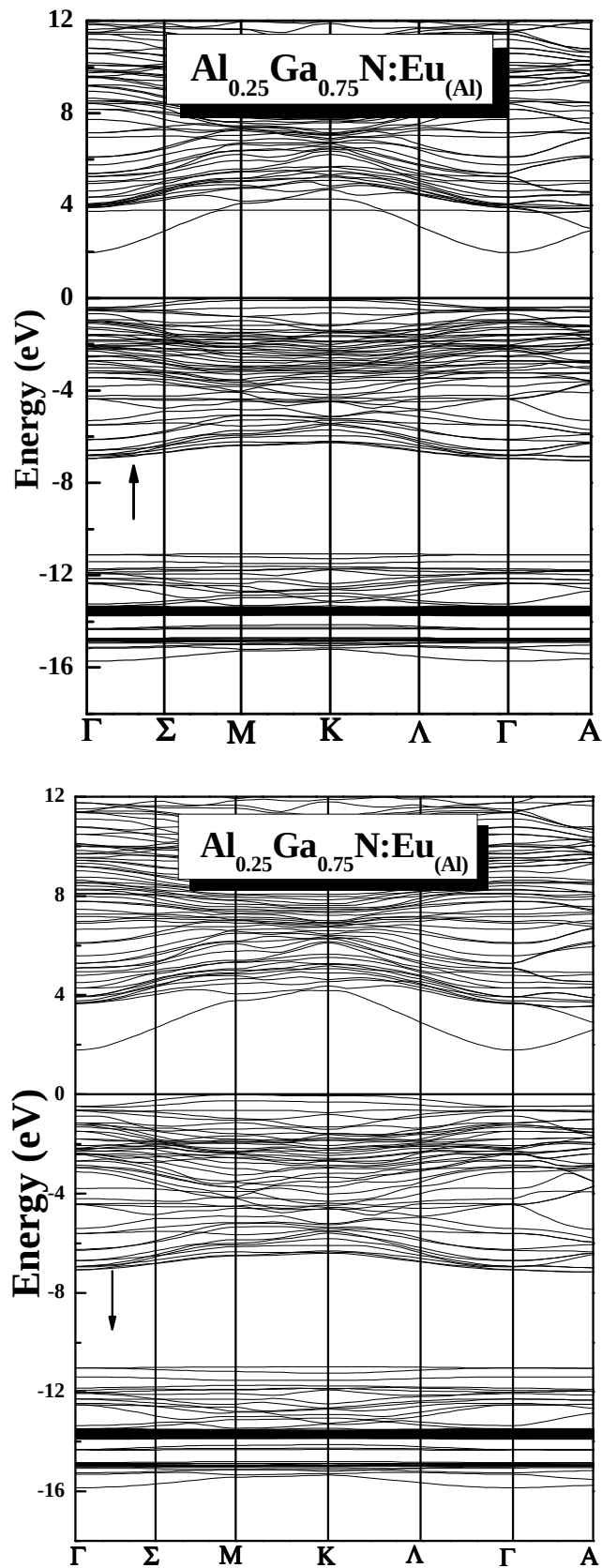


Figure V-23: Structures de bandes pour l'alliage $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ dopé par l'euporium (Eu) ferromagnétique, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

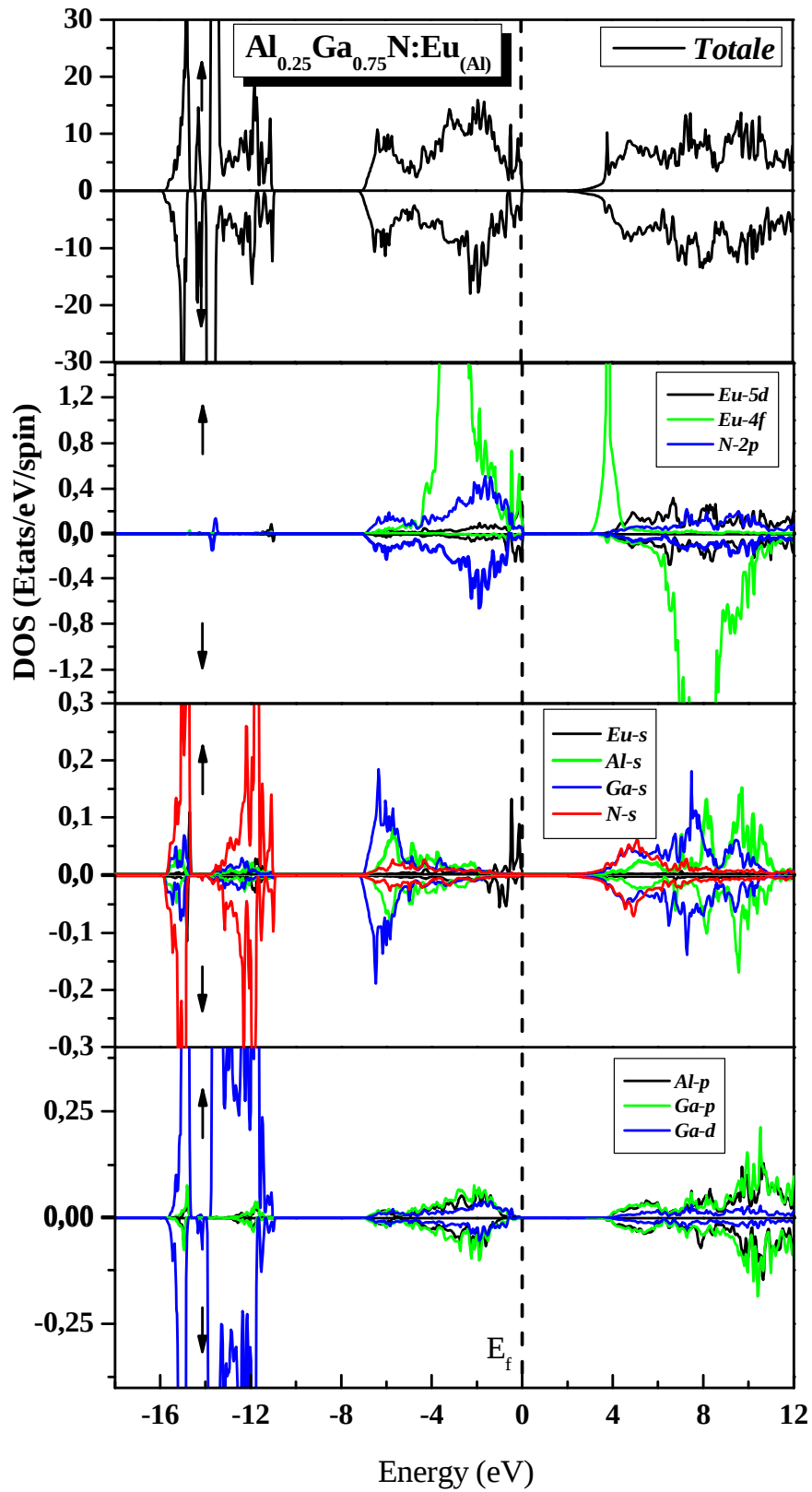


Figure V-24: Densités d'états totales et partielles à spin polarisé pour le matériau AlGa_{0.25}Ga_{0.75}N:Eu, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

V.2.2.2. L'alliage Al_{0.25}Ga_{0.75}N dopé par le gadolinium (Gd):

La figure V-25 représente les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure wurtzite. Comme l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point M et l'énergie minimale de la bande de conduction au point Γ ce composé est un semi-conducteur à gap indirect estimé à 2.0284 et 1.8117 eV, respectivement, pour le spin $\uparrow$ et $\downarrow$.

Dans la figure V-26, sont présentées les différentes contributions à la densité d'états totale et partielle du système AlGa_{0.75}N:Gd. Les parties les plus profondes de la bande de valence qui sont situées dans les gammes d'énergies -15.6 à -14.6 eV dérivent des états s de N, Gd et Al et Ga-3d avec une contribution moins importante des états p de Al. Pour les spins majoritaires les états 4f-Gd sont totalement remplis et sont inclus dans la bande de valence de - 4.71 à - 2.21 eV. Pour les spins minoritaires les états 4f-Gd sont totalement vides et sont inclus dans la bande de conduction de 6.35 à 9.10 eV qui hybrident avec les états 5d-Gd avec une faible contribution des états Al-s et Al-p.

Pour les deux directions de spin, le sommet de la bande de valence montre une hybridation des états *Gd-5d* et *N-2p* avec une contribution moins importante des états *Al-2p*. À l'intervalle de ~ -7 jusqu'au sommet de la BV, les bandes sont dominées par les états Al-s et Al-p qui hybrident avec les états 4p-Ga, 4s-Ga.

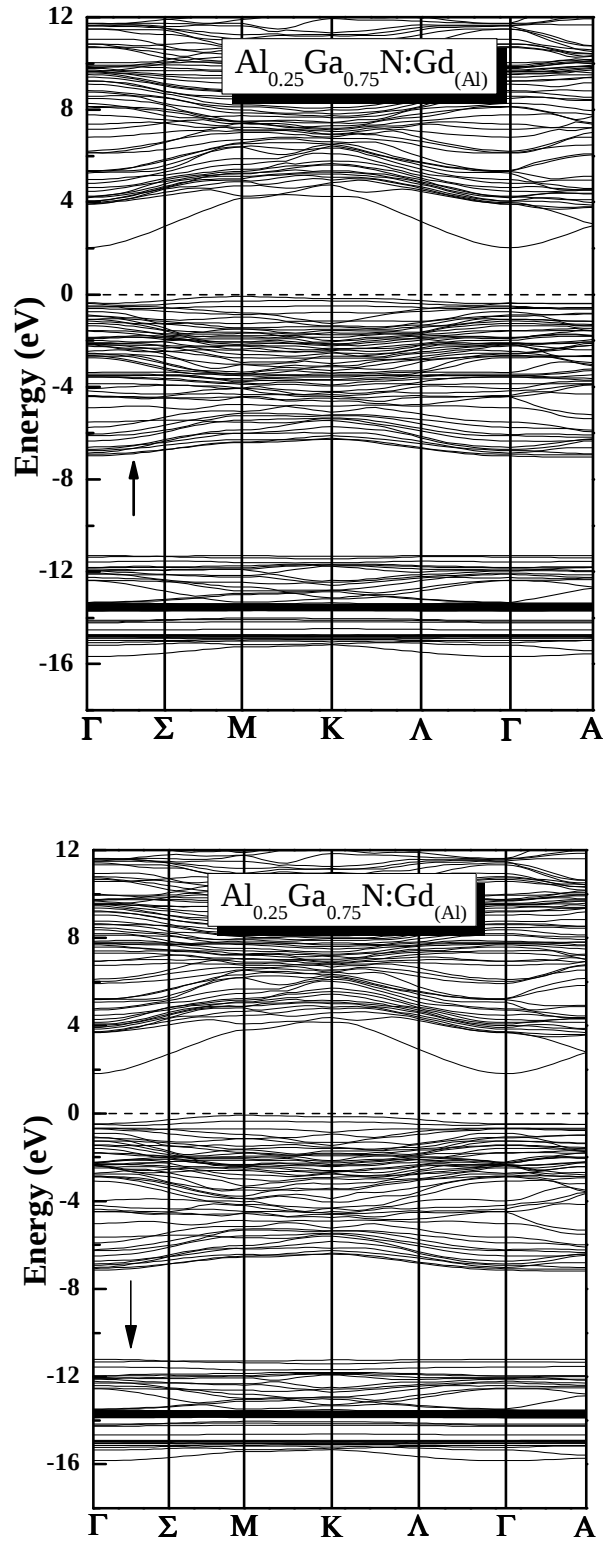


Figure V-25: Structures de bandes pour le matériau $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}:\text{Gd}$ ferromagnétique, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

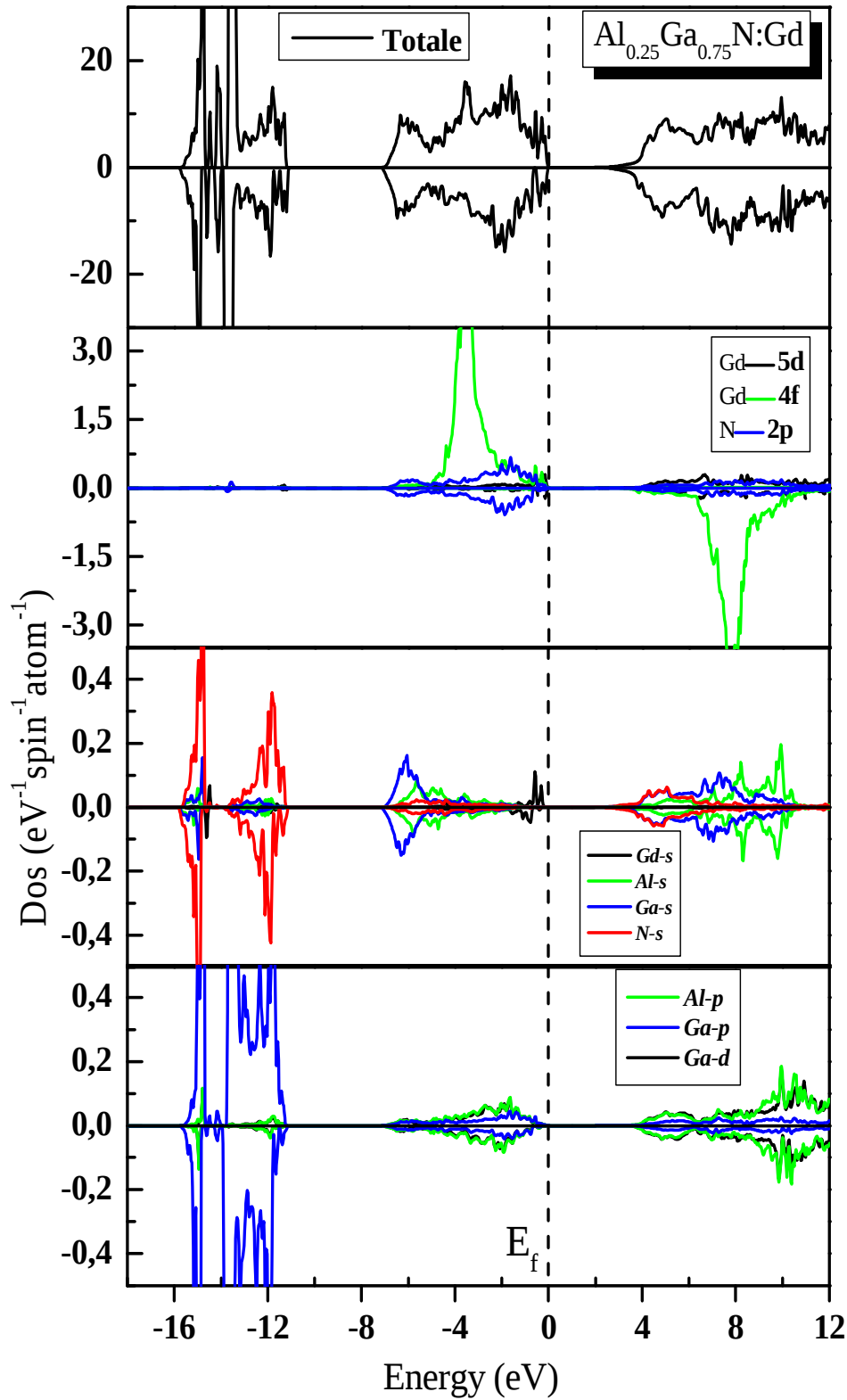


Figure V-26: Densités d'états totales et partielles à spin polarisé pour le matériau AlGa_{0.25}Ga_{0.75}N:Gd, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

V.2.2.3. L'alliage Al_{0.25}Ga_{0.75}N dopé par l'erbium (Er):

Les structures de bande et les densités d'états total et partielle pour le matériau AlGa_{0.75}N:Er sont données respectivement dans les figures (figure V-27) et (figure V-28).

Le bas de la bande de valence est dominé par les états *4f-Er* de ~ -6.30 à -3.32 eV pour les spins majoritaires et de ~ -4.22 à -1.60 eV pour les spins minoritaires avec une faible contribution des états *N-2p* et *Ga-3d*, on constate que les états *4f-Er* occupé de spin bas sont décalés vers le haut de 2.2 eV en comparaison avec ceux de spin haut. Notons que pour les spins majoritaires les états *4f-Er* sont totalement remplis. Tandis que les bandes de ~ -6.67 jusqu' à le sommet de la BV sont originaires essentiellement des états *2p-N* avec une contribution moins importante des états *Ga-3d*, *Ga-p* et *Al-2p*

Pour déterminer le caractère du système AlGa_{0.75}N:Er et la nature de la distribution des électrons dans les bandes de valence et de conduction [23] nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales. Les densités d'états partielles reportées dans la figure (V-18) ont été calculées pour les états *4f-Er*, *5d-Er*, *s-Er*, *4s-Ga*, *4p-Ga*, *3d-Ga*, *2s-Al*, *2p-Al*, *s-N* et *2p-N*. Le sommet de la bande de valence montre une hybridation des états *Er-5d* et *N-2p* avec une contribution moins importante des états *Al-2p*. Pour le spin bas, les états *4f-Er* vides sont localisés dans la bande de conduction de ~ 4.15 à 6.79 eV et hybrident avec les états *5d-Er*. Le haut de la BC de ~ 4.21 à 12 eV, les bandes sont dominées par les états *5d-Er* pour les spin majoritaires et minoritaires avec une contribution moins importante des états *2p-Al* et *2p-N*.

Les deux structures de bande montrent un gap indirect en $M \rightarrow \Gamma$ estimé à 1.8950 eV et 1.8461 eV respectivement, c'est-à-dire ; le sommet de la bande de valence est localisé en M, et le bas de la bande de conduction est trouvé en Γ .

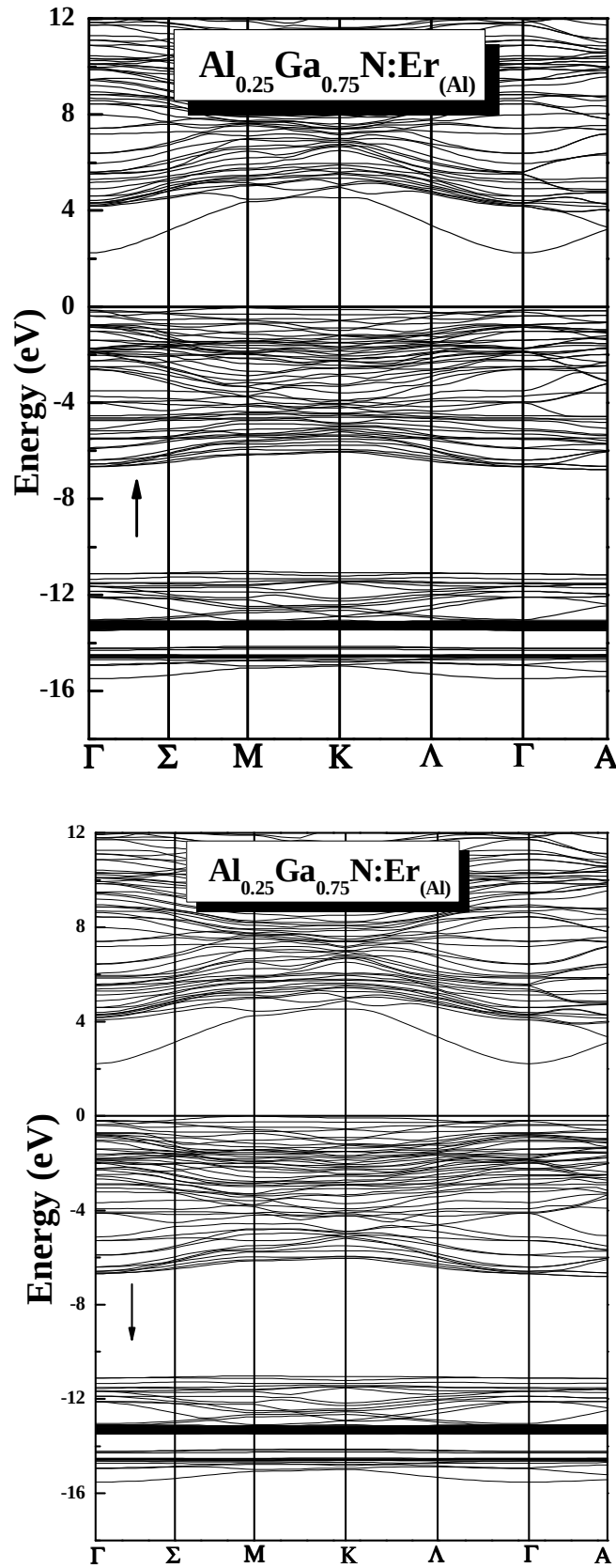


Figure V-27: Structures de bandes pour l'alliage $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ dopé par l'erbium (Er) ferromagnétique, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

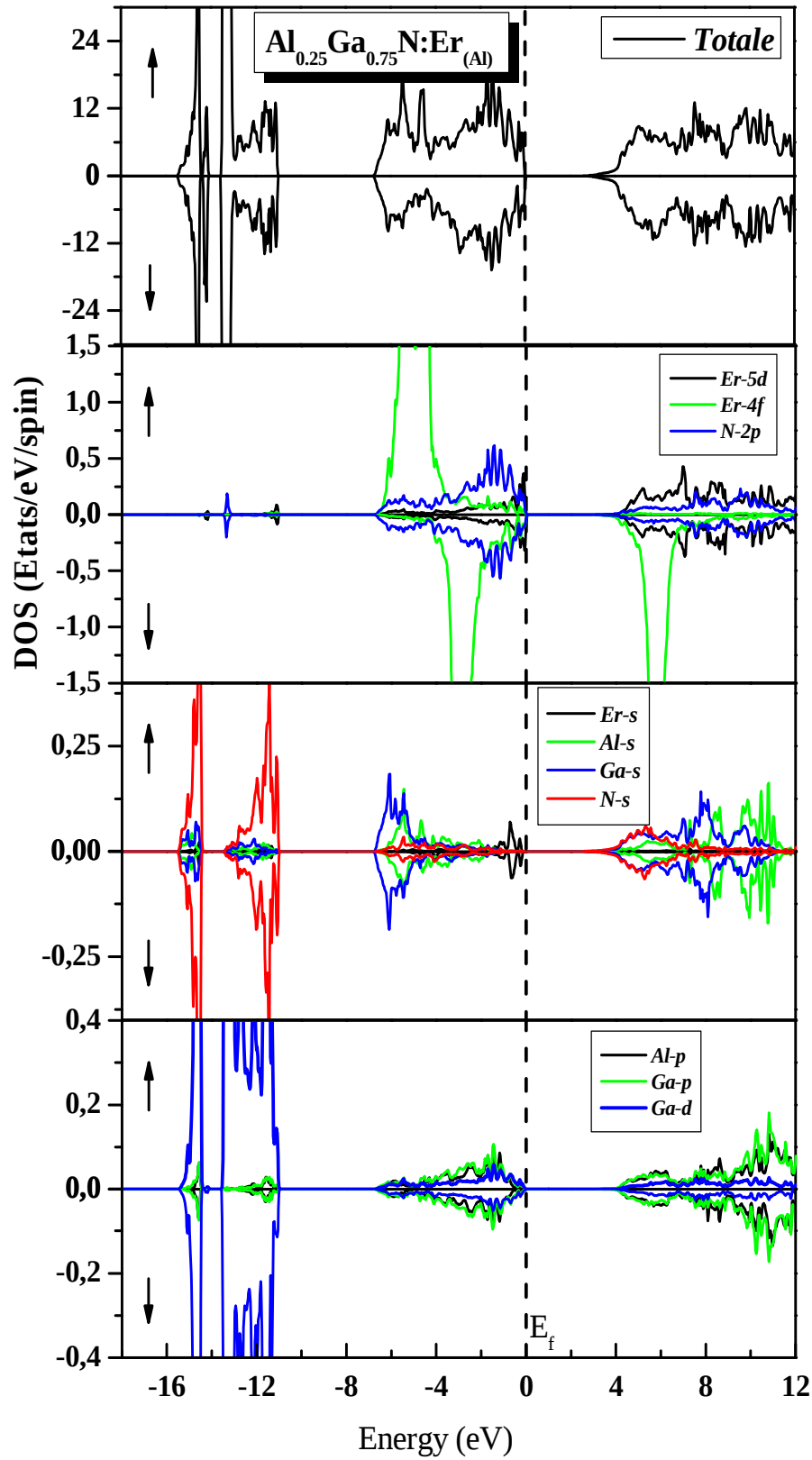


Figure V-28: Densités d'états totales et partielles à spin polarisé pour le matériau AlGa_N:Er, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

V.2.2.4. L'alliage Al_{0.25}Ga_{0.75}N dopé par thulium (Tm):

Les structures de bandes pour les spins majoritaires et minoritaires du Al_{0.5}Ga_{0.5}N:Tm sont représentées dans la figure (V-29). Le bas de la bande de valence (de ~ -15.5 à -11 eV) est dominé par les états $2s$ -N et $3d$ -Ga avec une contribution moins importante des états $5p$ -Tm, $2p$ -Al. A partir d'une énergie de -6 eV, les deux structures de bandes diffèrent. Pour les spin majoritaires de -6.20 à -3.26 eV les bandes sont originaires essentiellement des états $4f$ -Tm avec une contribution moins importante des états $2p$ -N, $2s$ -Al et $4s$ -Ga. À l'intervalle de ~ -3 jusqu'à le sommet de la BV, les bandes sont dominées par les états $2p$ -N avec une faible contribution des états $5d$ -Tm, $4p$ -Ga, $4s$ -Ga et $5p$ -Tm.

Pour le spin $\downarrow$, le bas de la bande de valence est suivi par des bandes, de ~ -6.60 à -3.93 eV, qui sont dominées par les états $2p$ -N, $2s$ -Al et $4s$ -Ga. Ces bandes sont suivies par les états $4f$ -Tm. Le sommet de la bande de valence est localisé en M et le bas de la bande de conduction est localisé en Γ . Donc, les structures de bandes à spin polarisé du Al_{0.5}Ga_{0.5}N:Tm montrent un gap indirect, estimé à 2.3002 et 2.2471 eV, respectivement, pour le spin $\uparrow$ et $\downarrow$.

Les densités d'états partielles sont reportées dans la figure (V-30) pour les états $4f$ -Tm, $5d$ -Tm, $2p$ -N, $2s$ -N, $4p$ -Ga, $3d$ -Ga, $2s$ -Ga, $2s$ -Al et $2p$ -Al. Pour le spin $\uparrow$, les états $4f$ -Tm sont totalement remplis et inclus dans la bande de valence, localisés à ~ -6 eV. Pour le spin $\downarrow$, les états $4f$ -Tm occupés sont localisés dans la bande de valence de ~ -4 à -1.89 eV alors que les états $4f$ -Tm inoccupés sont inclus dans la bande de conduction de 3.65 à 6.60. On remarque que les états $4f$ -Tm occupés de spin $\downarrow$ sont décalés vers le haut de ~ 2 eV, en comparaison avec ceux de spin $\uparrow$. Le sommet de la bande de valence, pour les deux directions de spin, montre une contribution des états $2p$ -N qui interagissent avec les états $5d$ -Tm et une hybridation entre les états $2p$ -Al et $4p$ -Ga. Dans le tableau V-6 nous avons rassemblé les valeurs des gap pour les matériaux AlGa_{0.75}N:Eu, AlGa_{0.75}N:Er, AlGa_{0.75}N:Gd et AlGa_{0.75}N:Tm dans les deux directions de spin haut et bas.

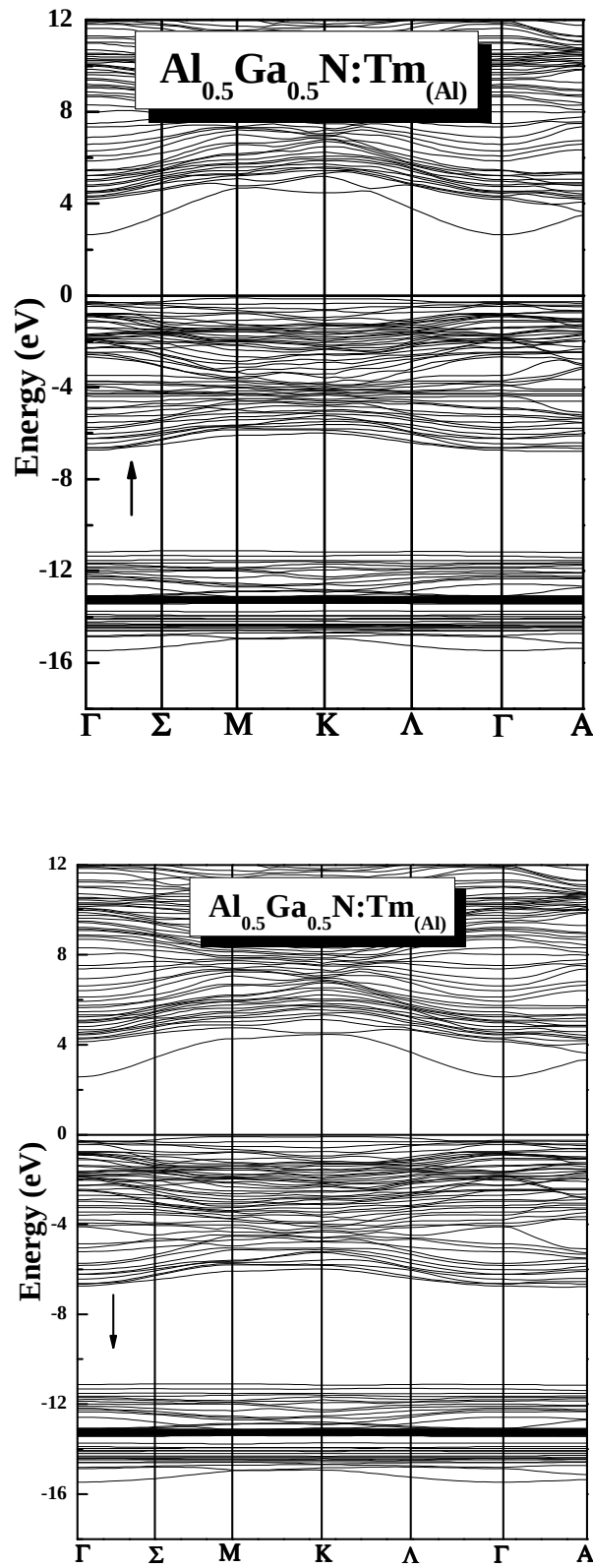


Figure V-29: Structures de bandes pour l'alliage $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ dopé par le thulium (Tm) ferromagnétique, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

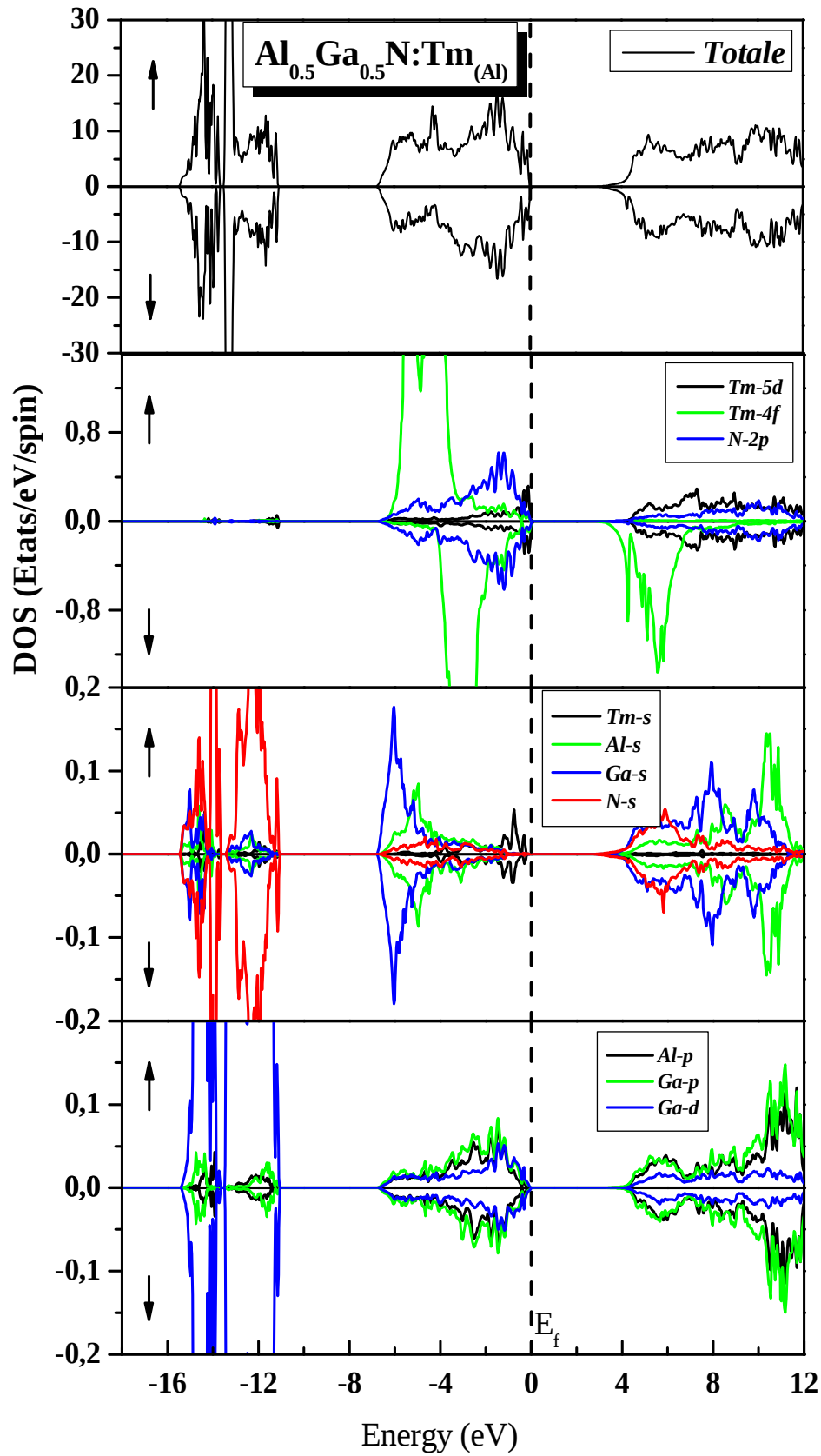


Figure V-30: Densités d'états totales et partielles à spin polarisé pour le matériau AlGa_{0.5}N:Tm, relative au sommet de la bande de valence dans la structure wurtzite.

Matériau	E_g (eV)	
	Spin $\uparrow$	Spin $\downarrow$
<i>AlGa_N:Eu</i>	1.1369	1.3356
<i>AlGa_N:Gd</i>	2.0284	1.8117
<i>AlGa_N:Er</i>	2.2429	2.2154
<i>AlGa_N:Tm</i>	2.6400	2.5800

Tableau V-7: Les énergies du gap des matériaux AlGa_N:TR_(Al) (TR=Eu, Gd, Er ou Tm) pour les deux directions de spin.

V.2.3. Propriétés magnétiques:

D'après ce tableau, on voit clairement que la plupart partie de ces moments magnétiques est fortement localisé dans les sites des terres rares ; 5.9167 pour AlGa_N:Eu, 6.82 u_B pour AlGa_N:Gd ce qui est en bon accord en comparaison avec Gd dans le GaN cubic [24] , 2.9943 u_B pour AlGa_N:Er et 1.9787 u_B pour AlGa_N:Tm avec une faible contribution de Ga, Al et N. Goumri et al. [25] ont reporté l'étude des propriétés magnétiques de GaN cubic dopé par Eu, ils ont trouvé que la major partie du moment magnétique est inclut dans l'euporium (5.83 u_B). Il a été trouvé aussi que Tm dans GaN wurtzite présente un moment magnétique total de 2 u_B [26].

	<i>AlGa_N:Eu</i>	<i>AlGa_N:Gd</i>	<i>AlGa_N:Er</i>	<i>AlGa_N:Tm</i>
<i>Ion magnétique</i>	5.9167	6.82	2.9943	1.9787
<i>Al</i>	-0.0011	-0.0001	-0.00062	-0.00025
<i>Ga</i>	-0.006	-0.0002	-0.00126	-0.0019
<i>N</i>	-0.13594	-0.01	-0.03182	-0.01128
<i>Site interstitiel</i>	0.3055	0.06	0.05075	0.03561
<i>Total u_B</i>	6.0004	7.15	3.0001	2.0014

Tableau (V -8): les valeurs des moments magnétique pour les matériaux AlGa_N:TR_(Al) (TR= Eu, Gd, Er, Tm).

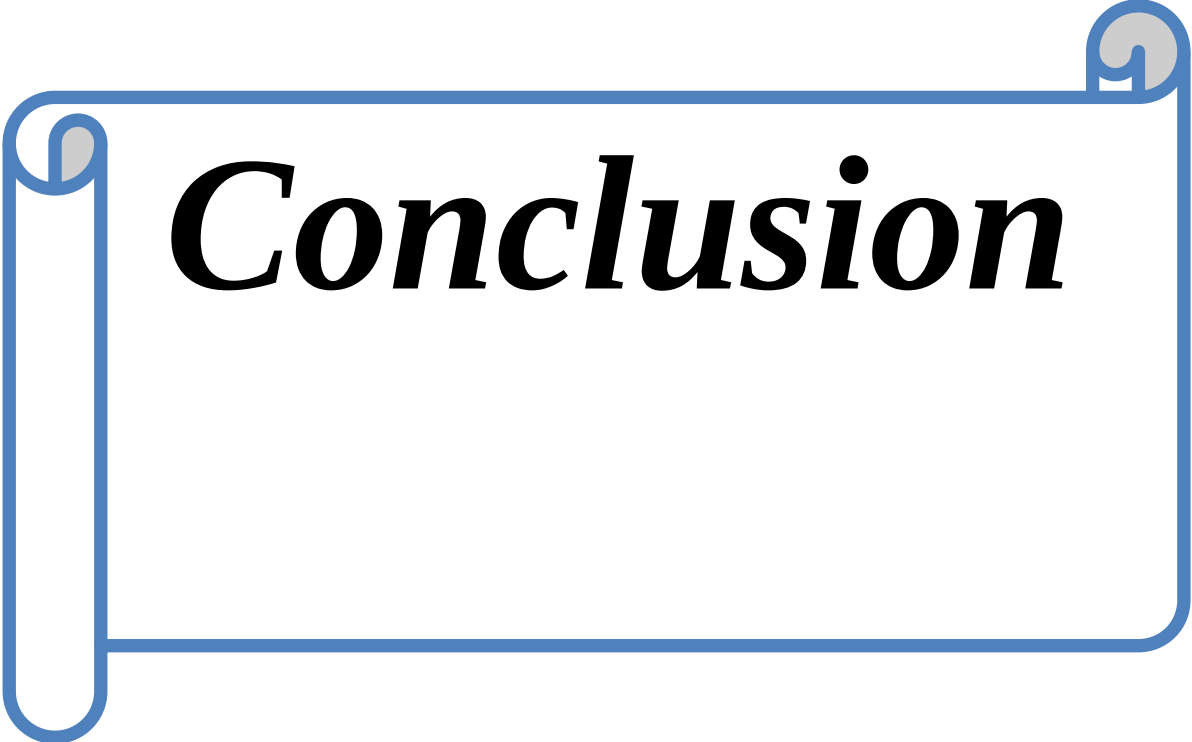
Références

- [1] B-T. Liou, S-H. Yen, Y-K. Kuo, *Semiconductor Lasers and Applications II*, 5628 (2005).
- [2] B.T. Liou, *Appl. Phys. A* **81**, 1459 (2005)
- [3] X. Wang, Y. Jing, X. Zhu, C. Liu, J. Yun, Z. Zhang, *Journal of Modern Physics* 4, 452 (2013)
- [4] E. Lopez-Apreza, J. Arriaga, and D. Olguin, *REVISTA MEXICANA DE FISICA* 56, 183 (2010).
- [5] M. Yang, B. Chang, G. Hao, J. Guo, H. Wang, M. Wang, *Optik* 125, 424 (2014)
- [6] W. Shan, J.W. Ager III, K.M. Yu, W. Walukiewicz, *J. Appl. Phys.* 85, 8505 (1999)
- [7] Roberto Nunez-Gonzalez, Armando Reyes-Serrato, Alvaro Posada-Amarillas, Donald H. Galvan, *REVISTA MEXICANA DE FISICA S* **54**, 111 (2008)
- [8] K. Wang, R.W. Martin , E. Nogalles, V. Katchkanov, K.P. O' Donnell, S. Hernandez, K. Lorenz, E. Alves, S. Ruffenach, O. Optical Materials 28, 797 (2006)
- [9] W. XiaoDan, Z. XiongHui, X. Ke, M. HongMin1 and M. ChunLan, *Sci China-Phys Mech Astron*, 57, 4 (2014)
- [10] J. C. Oliveira, A. Cavaleiro, M. T. Vieira, L. Bigot, C. Garapon, J. Mugnier, B. Jacquier, *Thin Solid films* 446, 264 (2004)
- [11] I.S. Roqan, C. Trager-Cowan, B. Hourahine, K. Lorenz, E. Nogales, K. P. O'Donnell, , R. W. Martin, E. Alves, S. Ruffenach, O. Briot, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 892, 599 (2006)

- [12] H. Mendel , S.B. Aldabergenova, R. Weingartner , G. Frank , H. P. Strunk , A. A . Adreev, *Optical Materials* 28, 794 (2006)
- [13] S.B. Aldabergenova, G. Frank , H. P. Richardson, M. E. Kordesch, *Journal of non-crystalline Solids* 352, 1290 (2006)
- [14] J. C. Oliveira, A. Cavaleiro, M. T. Vieira, L. Bigot, C. Garapon, J. Mugnier, B. Jacquier, *Thin Solid films* 446, 264 (2004)
- [15] V. I. Dimitrova, P. G. Van Pattten, H. Richardson, M. E. Kordesch, *Applied surface Science* 175, 480 (2001)
- [16] J. -W. Lim, W. Takayama, Y. F. Zhu, J. W. Bae, J. F; Wang, S. Y. Ji, K. Mimura, J; H; yoo, M. Isshiki, *Current applied Physics* 7, 236 (2007)
- [17] R. Weingärtner, O. Erlenbach, A. Winnacker, A. Welte, I. Brauer, H. Mendel, H.P. Strunk, C.T.M. Riberio, A.R. Zanatta. *Optical Materials* 28, 790 (2006)
- [18] F. Lu, R. Carius, A. Alam, m; Heuken, A. Rizzi, Ch. Buchal, *thin Solid Films* 425, 171 (2003)
- [19] A.R. Zanatta, C. T. M. Ribeiro, *Journal of Applied Physics* 98, 1 (2005)
- [20] M. M. Mezdrogina, E. Yu. Danilovskii, and R. V. Kuz'min, *Inorganic Materials*, 47, 1450 (2011)
- [21] A. Koizumi, K. Kawabata, D-G. Lee, A. Nishikawa, Y. Terai, H. Ofuchi, T. Honma, Y. Fujiwara, *Optical Materials* 41, 75 (2015)
- [22] C.G. Van de Walle, S. Limpijumnong, *Phys. Rev. B* 63, 245205 (2001)
- [23] J. R. Chelikowsky and A. Jin, *Phys. Rev. B* 40, 96644 (1989).
- [24] Gustavo M. Dalpian and Su-Huai Wei, *Phys. Rev. B* 72, 115201 (2005)
- [25] S. Goumri-Said and M.B. Kanoun, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 035004 (2008)

[26] Y. R. Li, H. L. Su, Z. T. Hou, et al. J Supercond Nov Magn (2018).

<https://doi.org/10.1007/s10948-018-4654-3>



Conclusion

Conclusion

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour étudier la stabilité structurale, les propriétés électroniques et magnétiques des composés GaN, AlN, EuN, ErN, GdN, TmN, AlGaN et AlGaN:TR, (TR= Eu, Gd, Er, Tm) dans la structure wurtzite. Dans ce contexte nous avons examiné la stabilité magnétique des matériaux AlGaN:TR, nous avons observé une stabilité ferromagnétique dans tous les matériaux.

Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données expérimentales et les valeurs théoriques disponibles pour GaN, AlN, AlGaN. La LDA sous-estime le paramètre du réseau, par contre elle surestime le module de compressibilité. Dans le cas du dopage de l'alliage AlGaN par des ions de terres rares, une supercellule de 32 atomes a été utilisée, dans laquelle un atome d'aluminium a été substitué par un atome de terre rare (Eu, Er ou Tm, Gd) (soit un dopage de 6.25 %). Pour les terres rares TRN, AlGaN:TR (TR=Eu, Gd, Er, Tm), les propriétés structurales ont montré une dépendance du paramètre du réseau (une diminution) et du module de compressibilité (une augmentation), avec le nombre atomique des terres rares.

La supercellule de l'alliage AlGaN dopé par un atome de terre rare possède un moment magnétique total égal à $6.0004 \mu_B$ pour l'euporium (Eu), $7.15 \mu_B$ pour le gadolinium (Gd), $3.00014 \mu_B$ pour l'erbium (Er) et $1.97 \mu_B$ pour le thulium (Tm) respectivement. L'analyse de la distribution des densités de spin dans la super cellule indique que le moment magnétique est localisé principalement au niveau des atomes de terres rares avec une valeur de $5.9167 \mu_B$, $6.82 \mu_B$, $2.9943 \mu_B$ et $1.9787 \mu_B$ pour l'euporium, le gadolinium, l'erbium et le thulium respectivement alors que le reste du moment est principalement localisé sur les atomes du gallium, d'aluminium et d'azote.

Les propriétés électroniques sont obtenues par la LDA pour les matériaux GaN, AlN, AlGaN et par la LSDA+U pour les matériaux EuN, ErN, TmN, GdN, AlGaN:TR et (TR:Eu, Er, Tm, Gd) qui donne une meilleure topographie de la structure de bande. La nature du gap fondamental est indirecte pour TRN, AlGaN:TR

Conclusion

(le sommet de la bande de valence est localisé en M et, le bas de la bande de conduction en Γ) et direct pour le GaN, AlN AlGaN. Pour tous les matériaux étudiés (GaN, AlN, AlGaN, AlGaN:TR). Le caractère semiconducteur est observé, ceci implique que ces matériaux pourraient être intéressants pour des applications en spintronique.

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code Wien2k et la puissance de la méthode FL/APW+lo.

Résumé

Résumé

Nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux GaN, AlN, EuN, GdN, ErN, TmN, AlGaN et l'alliage AlGaN dopé par des ions de terres rares (Eu, Gd, Er, Tm) dans la structure wurtzite, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Nous avons utilisé l'approximation LDA pour les matériaux GaN, AlN, AlGaN et l'approximation LSDA+U pour les matériaux EuN, GdN, ErN, TmN, AlGaN:RE. Pour l'alliage AlGaN non dopé et dopé par des ions de terres rares, nous avons adopté des supercellules hexagonales de 32 atomes.

Pour les matériaux EuN, GdN, ErN, TmN, AlGaN:RE (RE=Eu, Gd, Er, Tm) nous avons trouvé des gap indirect ($M \rightarrow \Gamma$) et des gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) pour les matériaux GaN, AlN, AlGaN. Nous avons ainsi calculé les moments magnétiques, nous avons trouvé que la majeure partie de ces derniers est inclut dans les ions terres rares Eu, Gd, Er et Tm.

Mots clés : Structure électronique, Semi-conducteur, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Propriétés magnétiques.

Résumé

Abstract

We calculated the structural, electronic and magnetic behavior of GaN, AlN, EuN, GdN, ErN, TmN, AlGa_N, and AlGa_N doped with rare earth ions (Eu, Gd, Er, Tm) in the wurtzite structure using first principles calculations within DFT based on the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW).

We used the local density approximation (LDA) for GaN, AlN, AlGa_N and the LSDA+U approximation for EuN, GdN, ErN, TmN, AlGa_N:RE. We employ a supercell approach, 32-atom wurtzite supercells were used. In units of $w\text{-Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ models are obtained by submitting 25% Ga atoms for Al atoms based on GaN crystals, the supercells used here correspond to an Eu, Gd, Er or Tm concentration of 6.25 %.

Electronic structure reveals that EuN, GdN, ErN, TmN, AlGa_N:RE are semiconductors with a indirect band gap ($M \rightarrow \Gamma$), while GaN, AlN and AlGa_N are semiconductors with a indirect band gap ($\Gamma \rightarrow \Gamma$). We also calculated the magnetic moment, we found that the major party of these last ones includes in rare earths ions Eu, Er, Gd and Tm.

Keywords: Electronic structure, Semiconductor, Density functional theory, Magnetic properties.

قمنا بحساب الخواص البنيوية، الإلكترونية و المغناطيسية للمواد ErN ، GdN ، GaN، AlN، EuN و AlGa_N:RE ، AlGa_N:TmN و ذلك بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) و التي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT) .

استخدمنا تقريب كثافة الموضع (ALD) بالنسبة للمركبات الثنائية GaN و AlN و المركب الثلاثي AlGa_N ، أما بالنسبة للمركبات AlGa_N:RE و GdN ، TmN، ErN،EuN فقد استعملنا تقريب كثافة الموضع المصححة بالعامل U (LSDA+U). حيث قمنا بحساب ثابت الشبكة، الطاقة الكلية، عصابات الطاقة، كثافة الحالات لجميع المركبات. تحصلنا على نتائج موافقة للنتائج التجريبية و النظرية الأخرى.

بينت الحسابات أن للمركبات AlGa_N:RE و TmN ، ErN ، GdN،EuN فجوة طاقة غير مباشرة ($M \rightarrow \Gamma$) وفجوة طاقة مباشرة ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) بالنسبة للمركبات AlGa_N، AlN ، GaN . كما قمنا أيضا بحساب العزم المغناطيسي للمواد AlGa_N:TR و TmN ، ErN ، GdN ، EuN حيث وجدنا أن أغلبيتها تتمركز في نواذر الأرض Eu ، Gd ، Er و Tm.

الكلمات المفتاحية: التركيبية الإلكترونية، شبه ناقل ، تقريب كثافة الموضع ، الخصائص المغناطيسية.