

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des matériaux

Par

*Mekki Younes*

Sur le thème

*Étude de premier principe des propriétés électroniques,  
optique et thermoélectriques du composé SmGaN*

Soutenu le 13/09/2022 devant le jury composé de :

Dr. Benhalima Nadia	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. Amiri Benameur	MCA	École Normale Supérieure de Béchar	Encadreur
Mr. Djaafri Tayeb	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-Encadreur
Dr. Saadaoui Fatiha	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2021 - 2022

## *Dédicace :*

*Je dédie ce modeste travail à :*

✚ *Mes très chers parents \* Le véritable lien pour atteindre le succès\*.*

✚ *Mes chers frères et mes chères sœurs.*

✚ *Mon enseignante \* Amiri Benameur\*.*

✚ *Mon enseignante \* Djaafri Tayeb\*.*

✚ *Tous mes amis et mes collègues sans exception.*

*Mekki Younes.*

## **Remerciements :**

*Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*J'aimerais bien exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à **Dr Amiri Benameur** maitre de conférences A à l'école Normale Supérieure de Béchar, qui m'a encadré et de me guider pendant l'élaboration de ce travail, je la remercie chaleureusement pour ses précieux conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements **Dr. Djaafri Tayeb** Co-Encadreur, maitre de conférences A à l'université de Saida, pour ses précieux conseils, son soutien des connaissances et le remercier pour son côté humanitaire.*

*De même volonté, J'adresse mes remerciements à Madame **Benhalima**, maitre de conférences A à l'université de Saida, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury du mémoire.*

*Je tiens à remercier vivement Madame **Saadaoui**, maitre de conférences A à l'université de Saida, qui font partie du jury et de consacrer leur temps précieux à revoir mon travail.*

*Je voudrais remercier aussi sans exception toute personne qui a contribué à la réalisation de ce travail.*

*En fin, je remercie sincèrement mes parents, mes amis et mes collègues de m'encourager et de me soutenir et tous les gens qui me souhaitent le succès de près ou de loin.*

**Mekki Younes.**

# Sommaire :

<i>Introduction générale</i> .....	01
<i>Références</i> .....	03

## Chapitre I Matériaux

I. 1- Introduction.....	04
I. 2- Les terres rares.....	04
I. 3- Nitrure de gallium (GaN) .....	06
I. 3-1- Intérêt du nitrure de gallium.....	06
I. 3-2- Propriétés de GaN.....	07
I. Propriétés structurales.....	07
I. Propriétés optiques.....	08
I. Propriétés électriques.....	09
I. Propriétés thermodynamiques et thermiques.....	10
I. Propriétés mécaniques.....	11
I. Propriétés mécaniques.....	11
I. 3-3- Concepts généraux sur les propriétés optiques et électroniques du nitrure de gallium .....	12
I. 3-3-1- Réseau réciproque et la zone de Brillouin .....	12
I. 3-3-2-Bandes interdites directes et indirectes.....	14
Références.....	16

## Chapitre II Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II. 1- Introduction.....	19
II. 2- Équation de Schrödinger pour le cristal.....	19
II. 2-1- L'approximation de Born-Oppenheimer.....	21
II. 2-2-Approximation de Hartree (électrons libres).....	21
II. 2-3-Approximation de Hartree-Fock.....	22
II. 3- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	23
II. 3-1-Théorie de Thomas-Fermi.....	24
II. 3-2-Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	25
II. 3-3-les équations de Kohn et Sham.....	27
II. 3-4-Solutions d'équation de Kohn et Sham.....	29
II. 4-Approximations de la densité Locale et du Gradient Généralisé.....	30
II. 4-1- Approximation de la densité locale (LDA) .....	30
II. 4-2- Approximation de la densité locale de Spin (LSDA).....	31
II. 4-3- Approximation du gradient généralisé (GGA).....	32

II.	4-4- Approximation du gradient généralisé d'Engel et Vosko) (Approximation GGA - EV).....	32
II.	4-5- Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U).....	33
II.	5-Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées.....	33
II.	5-1-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW).....	34
II.	5-1-1-La méthode APW.....	35
II.	5-1-2-Principe de la méthode FP-LAPW.....	37
II.	6-Le code WIEN2k.....	39
	Références.....	41

## Chapitre III Résultats et discussions

III.	1- Introduction.....	44
III.	2-Détails de calcul.....	44
III.	3-Nitride de gallium GaN .....	47
III.	3-1-Propriétés électronique.....	48
III.	3-2-Propriétés optique.....	50
III.	La fonction diélectrique complexe.....	50
III.	La conductivité optique.....	52
III.	Le Coefficient d'absorption.....	52
III.	Les constantes optiques n et k.....	53
III.	4- Nitride de Gallium dopé au Samarium Sm:GaN.....	55
III.	4-1- Propriétés électronique.....	55
III.	4-2- Propriétés optique.....	56
III.	La fonction diélectrique complexe.....	56
III.	La conductivité optique.....	57
III.	Le coefficient d'absorption.....	58
III.	Les constantes optiques n et k.....	58
III.	4-3- Propriétés transport.....	59
III.	4-4- Propriétés magnétiques.....	61
III.	5- Conclusion.....	62

# Liste des figures:

<b>Figure I.1 :</b> <i>Classification périodique des éléments de Mendeleïv.....</i>	<b>04</b>
<b>Figure I.2 :</b> <i>Les orbitales f.....</i>	<b>05</b>
<b>Figure I.3 :</b> <i>Configuration électronique des lanthanides.....</i>	<b>06</b>
<b>Figure I.4 :</b> <i>Structure cristalline du GaN dans sa phase (a) Zinc-Blende et sa phase (b) Wurtzite.....</i>	<b>07</b>
<b>Figure I.5 :</b> <i>Zones Brillouin des deux structures (a) Zinc-Blende (b) Wurtzite.....</i>	<b>13</b>
<b>Figure I-6 :</b> <i>Courbe des bandes d'énergie pour GaN en deux phases, Wurtzite WZ et Zinc-Blende ZB.....</i>	<b>14</b>
<b>Figure I-7 :</b> <i>Bandes interdites directes (A) et indirectes (B).....</i>	<b>15</b>
<b>FigureII.1 :</b> <i>Représentation schématique de la densité électronique.....</i>	<b>24</b>
<b>Figure II.2 :</b> <i>Premier théorème de Kohn et Hohenberg.....</i>	<b>26</b>
<b>Figure II.3 :</b> <i>Deuxième Théorème de Hohenberg et Kohn.....</i>	<b>26</b>
<b>Figure II.4 :</b> <i>Diagramme de la théorie de la fonction de densité.....</i>	<b>30</b>
<b>Figure II.5 :</b> <i>Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles...35</i>	<b>35</b>
<b>Figure II.6 :</b> <i>L'organigramme du code Wien2k.....</i>	<b>40</b>
<b>Figure III.1 :</b> <i>Diagramme de chromaticité x-y montrant les emplacements de l'émission bleue, verte et rouge dans un dispositif EL basé sur GaN:RE.....</i>	<b>48</b>
<b>Figure III.2 :</b> <i>La cellule unitaire de la structure GaN wurtzite.....</i>	<b>49</b>
<b>Figure III.3 :</b> <i>Structure de bande et densité d'état de binaire GaN wurtzite dans l'approximation GGA + mBj + so.....</i>	<b>50</b>
<b>Figure III.4 :</b> <i>Partie réelle et partie imaginaire de la constante d'électrique du w - GaN massif.....</i>	<b>52</b>
<b>Figure III.5 :</b> <i>(a) Conductivité optique calculée, (b) Coefficient d'absorption du w - GaN.....</i>	<b>53</b>
<b>Figure III.6 :</b> <i>Indice de réfraction et coefficient d'extinction du w - GaN.....</i>	<b>54</b>
<b>Figure III.7 :</b> <i>Structure de bande densité d'état de <math>\text{Sm}_{0,125}\text{Ga}_{0,875}\text{N}</math> dans l'approximation LSDAU + mBj + so.....</i>	<b>56</b>
<b>Figure III.8 :</b> <i>Partie réelle et partie imaginaire de la constante diélectrique du Sm:GaN massif.....</i>	<b>57</b>
<b>Figure III.9 :</b> <i>(a) Conductivité optique calculée, (b) Coefficient d'absorption du SmGaN.....</i>	<b>58</b>

<b>Figure III.10 :</b> <i>Indice de réfraction et coefficient d'extenction du SmGaN.....</i>	<b>59</b>
<b>Figure III.11:</b> <i>Dépendance à la température de (a) la conductivité électrique, (b) le coefficient de Seebeck, (c) la conductivité thermique, et (d) le power factor de <math>Sm_{0,125}Ga_{0,875}N</math> .....</i>	<b>60</b>
<b>Figure III.12 :</b> <i>Dépendance à la température du (a) Nombre de transporteurs, et (b) le figure de merit <math>Zt</math> de <math>Sm_{0,125}Ga_{0,875}N</math>.....</i>	<b>61</b>

# Liste des tableaux :

<b>Tableau I.1 :</b> <i>paramètres cristallins de GaN type wurtzite</i> .....	<b>08</b>
<b>Tableau I.2 :</b> <i>paramètres cristallins de GaN type zinc de blende</i> .....	<b>08</b>
<b>tableau III.1 :</b> <i>Les valeurs du terme d Hubbard U et de l'échange J pour le SmN</i> .....	<b>44</b>
<b>tableau III.2 :</b> <i>Configuration atomique des élément étudier</i> .....	<b>44</b>
<b>tableau III.3 :</b> <i>Le gap d'énergie de GaN avec les différente approximations</i> .....	<b>49</b>
<b>tableau III.4 :</b> <i>Le gap d'énergie de GaN avec les différente approximations</i> .....	<b>49</b>
<b>tableau III.5 :</b> <i>Les valeurs des moments magnétique du <math>\text{Sm}_{0,125}\text{Ga}_{0,875}\text{N}</math></i> .....	<b>61</b>



*Introduction  
générale*

## Introduction générale

Les semi-conducteurs III-V sont un sujet important à la lumière de nombreuses applications technologiques. Les semi-conducteurs III-V ont des propriétés qui peuvent être exploitées pour des applications en microélectronique, en optoélectronique ou encore en photovoltaïque [1].

Ces dernières années, l'étude des semi-conducteurs obtenus en combinant des éléments des troisième et cinquième groupes du tableau périodique a été fortement stimulée par la nécessité de développer des dispositifs électroniques et optoélectroniques plus performants afin de maintenir le rythme de la technologie [2]. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier certaines propriétés d'un composé appartenant à ce type de semi-conducteur, qui est le GaN [1].

Dans cette mémoire, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du GaN à l'aide des simulations WIN2K. qui fonctionne sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et est la base des calculs que nous avons effectués pour étudier les propriétés du GaN.

Dans ce mémoire, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du gallium à l'aide d'une simulation WIN2K qui repose sur l'utilisation d'une méthode de premiers principes basée sur la méthode des ondes planes augmentées FP-LAPW implémentée. Il fonctionne sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et est à la base des calculs que nous avons effectués pour étudier les propriétés du gallium.

Notre travail est divisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous montrerons quelques généralités et concepts sur les terres rares et le GaN en termes de propriétés différentes.

Dans le deuxième chapitre, nous mentionnons quelques approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un solide cristallin telles que les approximations de Born-Oppenheimer, Hartree-Fock et Thomas et une explication de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui a prouvé son efficacité par approximation pour résoudre

## *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

---

l'équation équivalente de l'équation de Schrödinger (équation de Kun et Sham) car nous reviendrons sur la notion d'énergie potentielle et l'importance des ondes plates. Dans ce chapitre, nous expliquerons le concept de pseudo-probabilité et son rôle principal dans la simplification du problème de structure électronique.

Quant au troisième chapitre, il discutera des résultats obtenus sur les propriétés électroniques, optiques et thermiques du GaN grâce au programme WIN2K et les comparera aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

**Références**

- [1] Boudjellal Achwaq. Master Académique. Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de GaN dans la phase zinc-blende. Université de M'sila 2018.
- [2] Les nitrures d'éléments III : des semi-conducteurs III-V singuliers, Article proposé par Nicolas Grandjean et Jean Massies, (université de Montpellier II)

*Chapitre I*

*Matériaux*

## I. 1- Introduction:

À la fin des années 1940, les physiciens ont concentré leurs recherches sur les dispositifs électroniques et photovoltaïques, en se concentrant sur les matériaux semi-conducteurs à un seul atome, tels que le silicium et le germanium. Nous avons consacré cette partie de la recherche à présenter quelques concepts sur les semi-conducteurs III-V, en particulier GaN, où nous présenterons quelques concepts initiaux sur les terres rares et quelques informations sur GaN telles que la structure stérique et certaines propriétés.

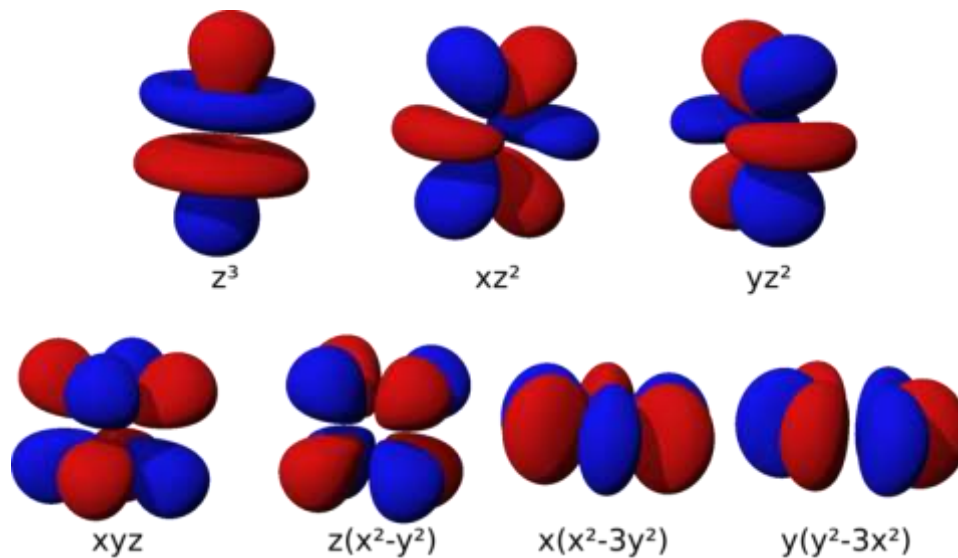
## I. 2-Les terres rares:

Les ions de Les terres rares (TR) comprennent 14 métaux : des lanthanides du groupe III – A du tableau périodique, qui sont :(Cérium, Praséodyme, Néodyme, Prométhium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, et Lutécium), comme il n'est pas considéré comme rare, contrairement à son nom, par exemple, le cérium a été trouvé dispersé dans la croûte terrestre comme certains autres métaux comme le cuivre [1].

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub							
		Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure I.1 : Classification périodique des éléments de Mendeleïv.

La série des lanthanides est constituée d'une série d'éléments successifs dans lesquels l'orbitale f est partiellement ou complètement remplie d'électrons et l'orbitale externe est vide, ce qui conduit à une physique intéressante et inhabituelle de celle-ci.



**Figure I.2** : Les orbitales f.

Comme mentionné précédemment, ils ne sont pas particulièrement rares, du fait de leur nom dû à la difficulté de leur extraction et à leur découverte tardive, alors qu'il a fallu attendre les années quarante pour voir se développer des techniques d'extraction avancées. Il existe une légère différence entre les lanthanides uniquement avec le numéro atomique, ce qui rend difficile leur différenciation. Les terres rares se caractérisent par une conductivité électrique élevée et des points de fusion et d'ébullition élevés.

Les lanthanides sont caractérisés par l'existence d'électrons dans les orbitales 4f de faible extension spatiale. Elles sont écrantées de l'environnement extérieur par les orbitales de plus grande extension spatiale (5s, 5p, 6s, 5d), et ne participent pas à la liaison chimie

La configuration électronique des terres rares peut s'écrire Par (Xe) celle du xénon :  $[Xe] 4f^n 5d^0 6s^2$  où n varie de 1(Ce) à 14 (Lu). Quant au lanthane à 14 lutétium. Tous les lanthanides ont trois électrons dans Les orbitales 6 et 5 d sont de tailles relativement grandes. Ces trois électrons ce sera donc très stressant en raison d'influences extérieures.

Lanthanide	Configuration électronique
La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Ce	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup>
Pr	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>
Nd	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>
Pm	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>
Sm	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>
Eu	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>
Gd	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>
Tb	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>
Dy	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>
Ho	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>
Er	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>
Tm	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>
Yb	[Xe] 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>
Lu	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>

**Figure I.3 :** Configuration électronique des lanthanides.

### I. 3- Nitrure de gallium (GaN):

Le nitrure de gallium est un matériau semi-conducteur binaire de la famille III-V, les éléments qui le composent appartiennent à la 3e (Ga) et à la 5e (N) colonne de la classification périodique de Mendeleïev.

Les nitrures d'éléments III : GaN, AlN, InN et leurs alliages sont connus en tant que semi-conducteurs depuis les années 1960, époque à laquelle ils se sont largement répandus. On les retrouve par exemple dans l'électronique industrielle ou les dispositifs optoélectroniques. Ils ont été étudiés dans une large gamme pour leurs utilisations dans les détecteurs UV verts, bleus, violets et ultraviolets, ce qui élimine le besoin de filtres optiques coûteux [2].

#### I. 3-1-Intérêt du nitrure de gallium:

Il existe plusieurs différences (caractéristiques) des matériaux nitrures par rapport aux autres, parmi ces avantages :

- Le GaN est un matériau d'une bande interdite directe (une large bande qui permet de travailler à haute tension et température), stabilité chimique élevée, ainsi que d'excellentes propriétés mécaniques, ses propriétés physiques intéressantes le rendent attrayant pour les électrons à haute température, haute



fréquence et haute énergie, non seulement attrayant pour les émetteurs bleus. Sa large bande interdite permet également d'envisager son utilisation dans des photo-détecteurs UV insensibles au rayonnement visible du soleil [3].

- Possibilité de réaliser des structures hétérogènes grâce à la discontinuité de la bande conductrice élevée (AlGa<sub>2</sub>N, InGa<sub>2</sub>N, AlGaInN, BN, ...).
- Grâce à la forme hexagonale du GaN, des champs de polarisation très élevés peuvent être obtenus et générer des densités de charge de surface très élevées sans utiliser de dopage intentionnel [4].

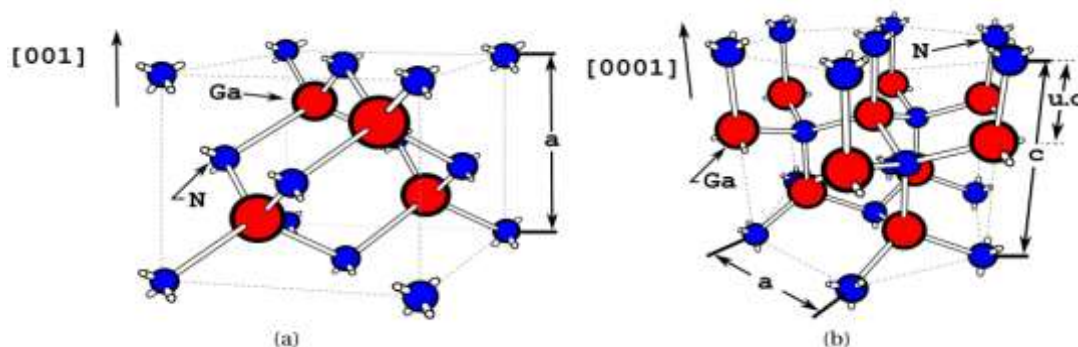
### I. 3-2- Propriétés de GaN:

Le GaN est un semi-conducteur étonnant car il couvre tout le spectre visible ainsi que le rayonnement ultraviolet. Le nitride de gallium cristallise sous deux formes différentes. Le poly type thermodynamiquement stable est la phase hexagonale (structure wurtzite : h-GaN). Le poly type cubique (structure blende de zinc : c-GaN), thermodynamiquement métastable. GaN possède deux propriétés uniques : une grande vitesse de dérive des électrons saturés et une grande bande interdite directe. Nous allons introduire quelques propriétés de GaN [5].

#### A- Propriétés structurales:

Comme mentionné précédemment, le nitride de gallium cristallise sous deux formes différentes : la forme hexagonale, appelée Wurtzite, ou la forme cubique, appelée Zinc Blende [6].

La structure cristalline wurtzite (**Figure I. 4**), nommée d'après le minéral wurtzite. La structure wurtzite est constituée de deux réseaux hexagonaux, l'un avec les atomes de gallium, l'autre avec les atomes d'azote, interpénétrés et décalés suivant l'axe c de 5/8ème de la maille élémentaire. Les paramètres réseau sont  $a = 3.189 \text{ \AA}$  et  $c = 5.186 \text{ \AA}$  [7], sont spécifiés dans le **tableau (I.1)**.



**Figure I.4 :** Structure cristalline du GaN dans sa phase (a) Zinc-Blende et sa phase (b) Wurtzite.

GaN	
<b>Structure cristalline</b>	<b>Hexagonal (wurtzite)</b>
<b>paramètre de maille</b>	<b>a = 3,189 Å</b> <b>c = 5,185 Å</b>
<b>groupe d'espace</b>	<b>P63mc</b>
<b>Coefficient de dilatation thermique</b>	<b><math>\Delta a/a = 5,59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}</math></b> <b><math>\Delta c/c = 3,17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}</math></b>

**Tableau I.1** : paramètres cristallins de GaN type wurtzite [8].

L'autre forme cristalline métastable du GaN est la forme cubique (dite Zinc Blende (**Figure I. 4**) qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc...), qui se compose de deux réseaux cubiques à faces centrées (cubique à face centrée) un occupé par les éléments III et l'autre occupé par les atomes d'azote, décalé d'un quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de  $\frac{3}{4} a$  [111], où a, représente le paramètre de maille du matériau Cette structure Blende de Zinc, avec un paramètre de maille  $a = 4,511 \text{ Å}$  [9], sont spécifiés dans le tableau (**I.1**).

GaN	
<b>Structure cristalline</b>	<b>Cubique (zinc de blende)</b>
<b>paramètre de maille</b>	<b>a = 4,511 Å</b>
<b>groupe d'espace</b>	<b>F43m</b>

**Tableau I.1** : paramètres cristallins de GaN type zinc de blende. [8]

## B- Propriétés optiques

Dans les semi-conducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions peuvent être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques dépendent beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition. Le nitrure de gallium est biréfringent. La connaissance de son indice de réfraction est importante pour l'élaboration des structures des dispositifs d'optoélectronique. Il est mesuré par ellipsométrie spectroscopique, réflectivité, transmission ou encore

luminescence dans le visible et l'infrarouge. Dans cette région, la partie imaginaire de l'indice de réfraction est négligeable.

La valeur de sa partie réelle s'exprime de la manière suivante, en fonction de l'énergie  $E$  de la source lumineuse :

$$n = 1 + \frac{1}{E_0^2 - E^2} \dots \dots \dots (1.1)$$

Où  $A$  et  $E_0$  sont des constantes énergétiques

Avec  $A = 385 \text{ eV}$  et  $E_0 = 9 \text{ eV}$  [10].

Entre 900 et 2000nm, la dispersion est faible. En dessous de 800nm, elle augmente car l'énergie des phonons approche celle du gap. Il apparaît aussi que la dispersion est très sensible à la teneur en oxygène, elle diminue quand la concentration en oxygène augmente.

De manière générale, la valeur de l'indice de réfraction varie entre 2,1 et 2,5 à 1900nm et 480 nm respectivement pour un film cristallin de GaN de bonne qualité [11]. Le coefficient d'absorption a aussi fait l'objet de nombreuses études. La valeur du carré est linéaire avec l'énergie des photons au-dessous de l'énergie du gap :

$$\alpha^2 = (\alpha_0)^2 (E - E_g) \dots \dots \dots (2.1)$$

Avec  $\alpha_0 = 1,08 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$

$E_g$ .....Energie du gap

Ceci confirme le fait que le gap du GaN est direct [12]. Les mesures du coefficient d'absorption de GaN de type wurtzite au gap excitoniques donnent des valeurs de  $3 \times 10^4$  à  $1,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . En outre, il faut signaler que les mesures de réflectance en UV/visible sont sensibles aux transitions excitoniques et inter bandes [11].

### C- Propriétés électriques

- **Structures de bandes:** comme la plupart des « nitrures d'éléments III », (InN, GaN, AlN, mais pas BN), la structure de bande des composés GaN présente un gap direct [13]. Pour un semi-conducteur à gap direct, le minimum ou les minima de la bande de conduction sont situés aux mêmes emplacements dans l'espace réciproque que le maximum ou les maxima de la bande de valence. Pour tous les semi-conducteurs des familles IV,III-V, II-VI, les 3 ou 4 bandes de valence présentent un maximum au centre de la zone de Brillouin (hexagonale pour le h-GaN, cubique pour le c-GaN), centre appelé «  $\tau$  », origine de l'espace réciproque et qui correspond à un état de vecteur d'onde nul pour les électrons.

Pour les semi-conducteurs GaN et les autres semi-conducteurs à gap direct III-V et II-VI, la bande de conduction présente un seul minimum absolu situé aussi au centre de la zone de Brillouin.

- **Masses effectives des porteurs:** Dans le cas des semi-conducteurs à gap direct en coordinence tétraédrique, la masse effective d'un électron varie peu avec la direction de son vecteur d'onde. Un argument qui fournit une explication qualitative dans ce sens est le suivant. La structure 2H peut être considérée comme une succession de couches de symétrie cubiques tronquées, retournées un rang sur deux, et juxtaposées. La zone de Brillouin attendue dans ce cas est celle de la zone de Brillouin de la structure cubique, mais repliée selon l'axe « c » dans une zone de hauteur moitié [14].
- **Transport électronique à faible champ électrique : mobilité des électrons et des trous:** La mobilité électrique d'un porteur de charge représente la fonction de réponse (linéaire) de la vitesse moyenne des porteurs impliqués vis-à-vis du champ électrique moyen appliqué dans le cristal à une échelle typiquement supérieure au nanomètre.

Dans tous les matériaux GaN hétéro-épitaxies, à cause de la contrainte, et à plus forte raison dans le GaN hexagonal fondamentalement anisotrope, cette mobilité devrait être représentée par un tenseur de rang 2, symétrique en l'absence de champ électrique [15].

## D- Les propriétés thermodynamiques et thermiques

Les propriétés thermiques d'un semi-conducteur sont spécialement déterminées par les caractéristiques suivantes :

- **Dilatation thermique ( $\alpha$ ) :** La connaissance du coefficient de dilatation thermique des semi-conducteurs est très importante pour la conception et l'élaboration des composants électroniques. Cependant, dans le cas de couches hétéro-épitaxies, si la dilatation thermique du substrat est différente de celle de la couche active, il pourra se créer des contraintes résiduelles induisant des fissures du substrat et de la couche épitaxie [16].
- **Capacité thermiques:** La capacité thermique reflète la capacité d'une masse donnée d'un matériau à accumuler de l'énergie sous forme thermique

quand sa température augmente. Dans le cas de GaN, la capacité thermique calculée à pression constante en fonction de la température est donnée par [17].

$$C_p = 38,1 + 8,96 \times 10^{-3} \times T \quad [J/mol.K]$$

- **Conductivité thermiques:** La conductivité thermique  $\kappa$  est la propriété cinétique qui est déterminée par les contributions des degrés de liberté électronique, rotationnelle et vibrationnel. Dans les semi-conducteurs, à cause des faibles densités d'électrons de conduction et de trous, la contribution principale au transport de chaleur vient des phonons. Dans un cristal pur, la diffusion des phonons est le processus limitant. Dans un cristal réel, la conductivité thermique est déterminée par les défauts ponctuels ainsi que les joints de grain dans les céramiques. De toutes les propriétés thermiques, la conductivité est la plus affectée par les défauts de structure [18].

- **Propriétés mécaniques**

Lors de l'épitaxie d'une hétéro structure, comme un puits quantique de GaN/AlGaIn, on cherche à faire des couches cohérentes c'est-à-dire avec continuité du paramètre de maille pour éviter la formation de dislocations qui dégradent les propriétés optiques des échantillons. Dans ce cas il faut que le désaccord de paramètres de maille soit accommodé par une déformation du réseau cristallin. La couche déposée emmagasine alors une énergie élastique jusqu'à une épaisseur limite au-delà de laquelle il est plus avantageux énergétiquement pour elle de relaxer cette contrainte en formant des dislocations (ou dans certaines conditions des boîtes quantiques). Cette épaisseur est appelée épaisseur critique, et elle est d'autant plus fine que le désaccord de paramètre de maille est grand. La différence relative de paramètre de maille entre GaN et AlN est de 2.4 % et l'épaisseur critique de quelques monocouches (variant selon les orientations). Par ailleurs, le substrat peut lui aussi induire une contrainte dans la couche épitaxie quand il s'agit d'un matériau différent de celui de la couche tampon [19].

Les propriétés des semi-conducteurs dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin qui y sont liées. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres et donc du recouvrement des orbitales atomiques. Il s'ensuit une modification du diagramme de bandes et en particulier de la largeur de la bande interdite (gap).

### I. 3-3- Concepts généraux sur les propriétés optiques et électroniques du nitrure de gallium:

Le GaN a de nombreuses bandes de valence et de conduction, mais ses propriétés optiques et électroniques sont régies par la structure des bandes électroniques autour de la bande de valence maximale et de la bande de conduction minimale. Les deux polymorphes de GaN, comme la plupart des matériaux III-V, présentent une bande interdite directe au point F, le centre de la première région de Brillouin.

La plupart des méthodes de calcul donnent une structure de bande d'équivalence valide, mais les valeurs de la bande interdite sont sous-estimées en raison de l'utilisation de l'approximation de l'état de densité locale (LDA) [20].

#### I. 3-3-1- Réseau réciproque et la zone de Brillouin:

A partir du réseau cristallin direct, on définit le réseau inverse, qui est le repère (vecteur énergie-onde) dans lequel on représente les différences de fréquences de vibration du réseau cristallin ou l'énergie des états électroniques en fonction du k -vecteur d'onde qui caractérise la propagation de l'onde étudiée (de nature oscillatoire ou électronique) [20].

Puisque le cristal est périodique, les paramètres internes (tels que la densité électronique) ont la périodicité du réseau. Le réseau direct est déterminé par la première zone de Brillouin. Les grandeurs physiques sont périodiques dans l'espace immédiat, il suffit de les connaître dans le réseau initial du réseau pour les identifier dans chaque cristal. Il en est de même pour l'espace inversé, il suffit de le retrouver dans la première région de Brillouin.

Les vecteurs primitifs  $b$ , du réseau inversé sont donnés par les relations :

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{V} \dots \dots \dots (3.1)$$

$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{V} \dots \dots \dots (4.1)$$

$$b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{V} \dots \dots \dots (5.1)$$

Nous rapportons que la région de Brillouin, du réseau cubique à faces centrées (cfc), a la forme d'un octaèdre coupé par les six faces du cube (*Figure I.5*). Il a à l'origine un centre de symétrie (appelé  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie

Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 ( $\Delta$ ).

Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6 ( $\Delta$ ).

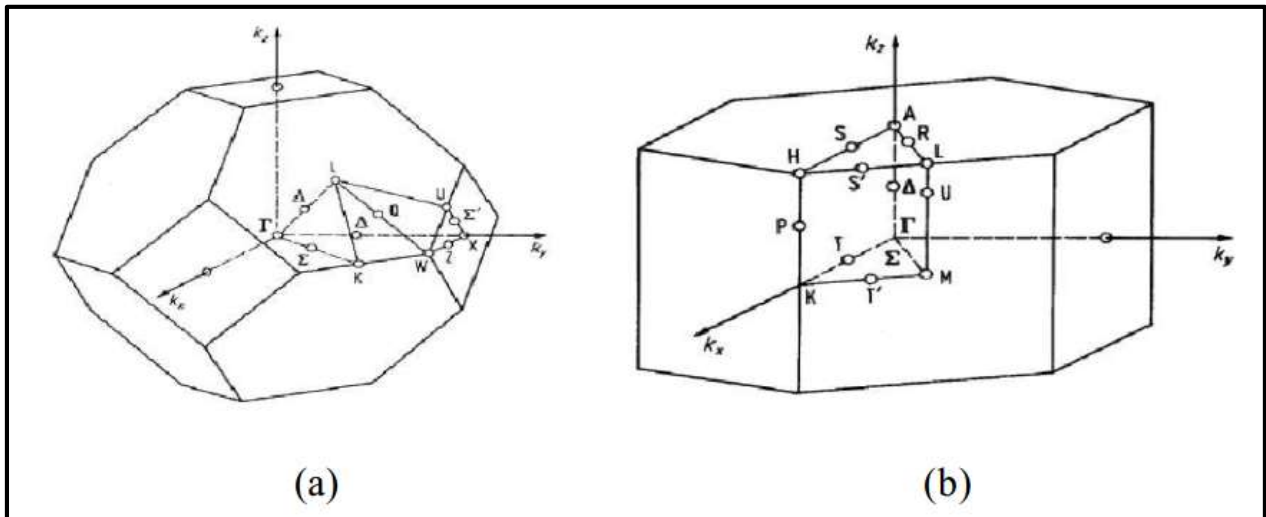
Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2 ( $\Delta$ ).

Les points de rencontre de chacun de ces pôles avec les frontières de la région de Brillouin jouent un rôle essentiel. Ils sont généralement observés comme :

Points X coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ .

Points L coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ .

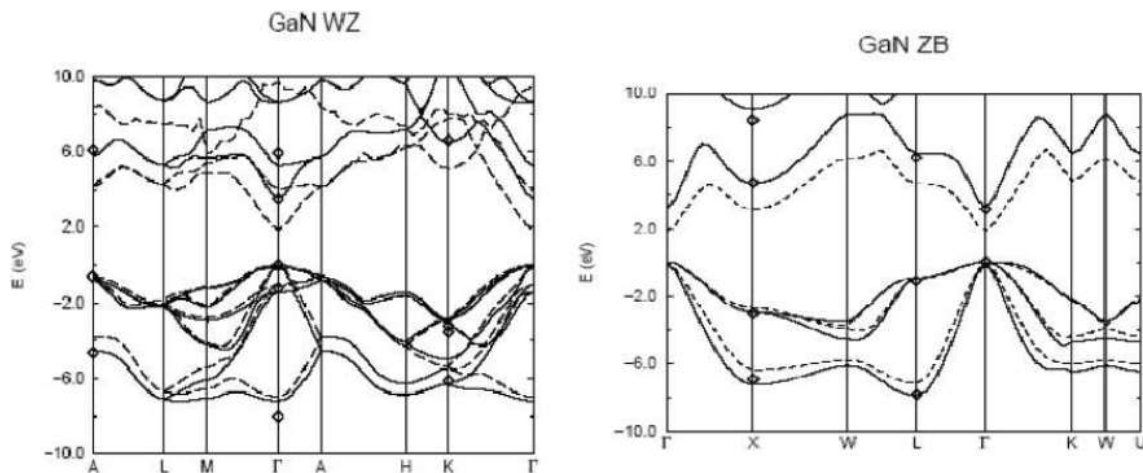
Points K coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$



**Figure I.5 :** Zones Brillouin des deux structures (a) Zinc-Blende (b) Wurtzite [20].

Dans la structure hexagonale, le semi-conducteur GaN est un gap direct. La bande de valence maximale et la bande de conduction minimale sont situées au centre de la région de Brillouin (point  $\Gamma$ ). Près de ce point, la bande de conduction (symétrie  $\Gamma_7$ ) est unique tandis que la bande de valence est divisée en trois bandes appelées HH, LH et CH (des symétries spéciales  $\Gamma_9$ ,  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_7$ ). Cette séparation est due à deux facteurs : le champ cristallin (bande CH) et l'interaction spin-orbite (bande HH et bande de trou optique LH). Ces trois bandes correspondent à trois types de trous qui peuvent interagir avec les électrons de la bande de conduction pour former des excitons. Les excitons formés à partir des trous HH, LH et CH sont nommés respectivement A, B et C. Des mesures de photoluminescence, d'absorption ou de réflectivité sur GaN permettent de déterminer les énergies de ces trois excitons [21].

Dans une structure cubique, au point  $\Gamma$  (siège des transitions radiatives), le couplage spin-orbite divise la partie supérieure de la bande de valence en deux niveaux. L'une correspond aux bandes de perforations lourdes et de perforations légères, qui dégènèrent en  $\Gamma$ .



**Figure I-6 :** Courbe des bandes d'énergie pour GaN en deux phases, Wurtzite WZ et Zinc-Blende ZB [20].

Dans le cas du GaN hexagonal, la non-cubiculation du réseau donne naissance à un champ électrique appelé champ cristallin qui élève la dégénérescence au point  $\Gamma$  pour les trous lourds et les trous légers [20].

Comme pour tous les autres semi-conducteurs, les propriétés optiques du GaN résultent de transitions électroniques entre les niveaux de bande de valence supérieure et de bande de conduction inférieure. Les transitions peuvent impliquer des interactions entre des paires électron-trou et des niveaux d'énergie dus à des impuretés ou à des défauts. Ainsi, ses propriétés optiques dépendent fortement de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques fournissent des informations sur la structure et la composition d'une substance [20].

Pour la structure de bande GaN cubique et hexagonale, qui est déterminée par la méthode expérimentale du pseudo-potentiel, les données expérimentales sur la bande interdite (bande interdite) sont utilisées mais le couplage spin-orbite est négligé [21].

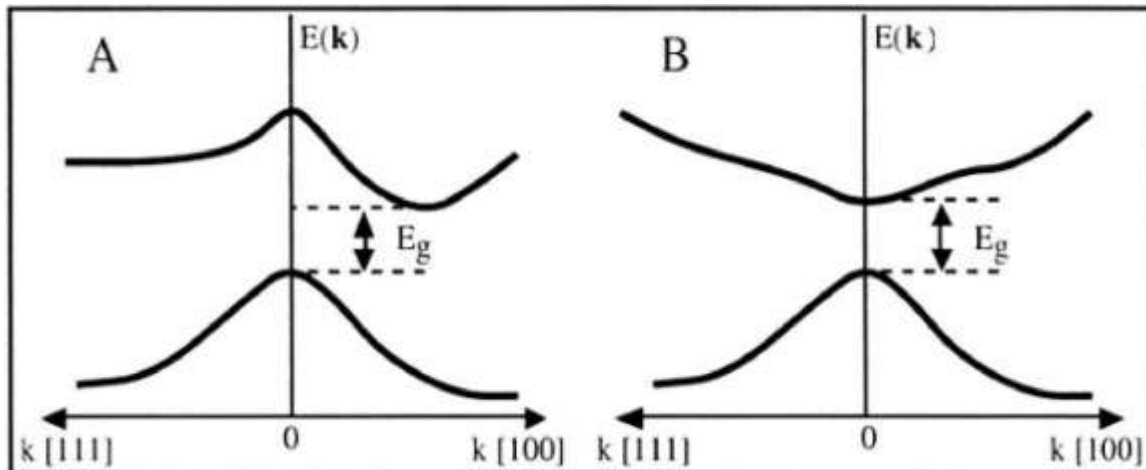
### I. 3-3-2-Bandes interdites directes et indirectes:

L'écart est par définition la bande passante interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre la bande de conduction minimale absolue et la bande de valence maximale absolue. Les structures de bande illustrées à la **Figure I-7(A)** montrent deux états de semi-conducteur de base [22].



Semi-conducteur à gap indirect, dans lequel la bande de conduction minimale et la bande de valence maximale sont situées à des points différents du semi-conducteur de l'espace  $k$  et le gap direct dans lequel ce point extrême est situé au même point dans l'espace  $k$ .

Semi-conducteur à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. En revanche, ceux à bande interdite indirecte, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, et donc de faible mobilité la **Figure I-7(B)** [23].



**Figure I-7** : Bandes interdites directes (A) et indirectes (B).

## **Références**

- [1] Par La rédaction - Publié le 08/09/2014 à 9h55 - Mis à jour le 29/10/2014.
- [2] Can Bayram, and Manijeh Razeghi ; “Ultraviolet detectors : Nitrides push performance of UV photodiodes”; 2009.
- [3] Benzeghadi Halima, Pour l’obtention du Diplôme de Master 2, thème Analyse des spectres Raman sur des échantillons de GaN dopé et non dopé, Soutenue publiquement le 25 Juin 2012.
- [4] M. Werquin, « Etudes théoriques et expérimentales de transistors HEMT’s de la filière nitrure de gallium pour les applications de puissance hyperfréquences. » Thèse de doctorat soutenue le 14 Décembre 2005, Université de Lille.
- [5] Les nitrures d’éléments III : des semi-conducteurs III-V singuliers, Article proposé par Nicolas Grandjean et Jean Massies, (université de Montpellier II)
- [6] Lacheze\_ludovic\_2009.pdf . étude et simulation physique des effets parasites dans les hemts AlGaIn/GaN. Soutenue le 14 décembre 2009.
- [7] Baghdadli.Tewfik.SMZ0919.pdf .Thèse Etude des propriétés structurales et électroniques de nouveaux matériaux à base d’alliages III-N pour
- [8] Lény Baczkowski, « Modélisation et Caractérisation Thermique de Transistors de Puissance Hyperfréquence GaN et Conséquences Sur La Fiabilité de Modules Radars d’émission/Réception En Bande X», Thèse de doctorat soutenue le 03 Décembre 2015, Université de Lille Soutenue publiquement le 10 juillet 2009.
- [9] DJI4307.pdf . Etude par simulation des phénomènes de polarisations et les contacts Ohmiques dans les transistors HEMTS base de GAN . Présenté Par: djimli chahrazad.
- [10] Ananta R, Acharya ,«Group III – Nitride Semiconductors: Preeminent Materials for Modern Electronic and Optoelectronic Applications»,The Himalayan Physics ,Year 5, Vol. 5, Kartik 2071 Nov 2014.

- [11] B. Gil, «Group III nitride semi-conducteur compounds: physics and applications», Oxford England, Clarendon Press, 1998.
- [12] Shuji Nakamura, Shigefusa F. Chichibu, «Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes», by CRC Press, 9 March 2000.
- [13] H Morkoç. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth. Wiley-VCH, 2009.
- [14] A Philippe. Caractérisation électrique et optique du nitrure de gallium hexagonal et cubique en vue de l'obtention d'émetteurs bleus. PhD thesis, INSA Lyon, 1999.
- [15] DM Caughey and RE Thomas. Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field. Proceedings of the IEEE, 55(12) :2192–2193, 1967.
- [16] P. Chevalier, Propriétés des matériaux III-V, chp.B, Université de Lille (1999).
- [17] T. D. H. Nguyen, Réalisation et caractérisation de HEMTS AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> sur silicium pour applications à haute tension, Thèse de Doctorat (2013), Université Paris-Sud, France. l'optoélectronique
- [18] Hamdoune Abdelkader, «Elaboration du nitrure de gallium; Etude de ses propriétés et applications», Thèse de doctorat soutenue le 21 Juin 2006, Université de Tlemcen.
- [19] Fabian ROL, Étude optique de boîtes quantiques uniques non polaires de GaN/AlN, p(13-14) 2007.
- [20] Mr Taleb Ihsen Yasser. Thèse de MAGISTER. Etude Des Propriétés De Quelques Nitrures : Application Aux Photodiodes. Université de Tlemcen
- [21] Philippe. A., 1999. «Caractérisation électrique et optique du nitrure de gallium hexagonal et cubique en vue de l'obtention d'émetteurs bleus ». Thèse Doctorat. l'institut national des sciences appliquées de Lyon.

[22] Master Académique. Aid Amina .Etude de quelques propriétés physiques de L'alliage  $BxIn_{1-x}Sb$  en utilisant les méthodes de premiers principes.

Université de M'sila

[23] Boudjellal Achwaq. Master Académique. Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de GaN dans la phase zinc-blende. Université de M'sila 2018.

*Chapitre II*

*Théorie de la*

*Fonctionnelle de la*

*Densité*

## II. 1- Introduction:

Dans les années vingt de la dernière merde, le scientifique Schrödinger a exprimé le mouvement des électrons et des noyaux avec la phrase mathématique, cette expression est connue sous le nom de fonction d'onde et c'est la base de la physique quantique, mais cette équation a une solution précise sauf dans l'état de l'atome d'hydrogène, comme pour les atomes multi-électrons, les scientifiques ont été incapables de trouver des solutions à cette équation, ce qui a conduit à ils ont conduit à la découverte de la théorie dite de la fonctionnelle de la densité (DFT) ; ce qui est considéré comme l'une des méthodes les plus importantes utilisées en physique et en chimie en raison de son utilisation dans les calculs quantiques et cela est dû au fait qu'il peut être appliqué dans de nombreux domaines divers avec un coût élevé et une vitesse élevée, mais il fait toujours face à des difficultés de Afin d'utiliser les méthodes traditionnelles de résolution de l'équation de Schrödinger, c'est ce qui lui a fait connaître un développement remarquable dans les modifications des concepts de base de ces Récemment.

## II. 2-Équation de Schrödinger pour le cristal:

L'équation de Schrödinger est la base des études quantitatives de tout système cristallin quantique. Le système constitué de particules (ions + électrons) qui interagissent les unes avec les autres est décrit par l'équation de Schrödinger suivante :

$$H\psi = E\psi \dots \dots \dots (1. II)$$

Où

$H$ ..... Hamiltonien.

$\psi$ ..... La fonction d'onde du cristal.

$E$ ..... L'énergie de l'état de base du cristal [1] .

L'hamiltonien total de cette phrase peut être considéré comme constitué de l'énergie cinétique de toutes les particules plus l'énergie d'interaction entre elles, et le cas échéant l'énergie d'interaction avec le milieu extérieur, pour écrire ce Hamiltonien en l'absence du champ extérieur sous la forme suivante:

$$H_{Total} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \dots \dots \dots (2. II)$$

Avec:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$$

$$\begin{aligned}
T_N &= -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 \\
T_N &= \sum_{i,i \neq j} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \\
V_{N-N} &= \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) \\
V_{N-e} &= \sum_{i,\alpha} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right) \\
H &= -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \dots (3.II)
\end{aligned}$$

$T_e$ ..... Énergie cinétique des électrons.

$T_N$ ..... Énergie cinétique des noyaux.

$V_{e-e}$ ..... Énergie d'interaction Électron -Électron.

$V_{e-N}$ ..... Énergie d'interaction électron-noyau.

$V_{N-N}$ ..... Énergie d'interaction noyau -noyau.

$m, M$ ..... Masses des électrons et des noyaux, respectivement.

$Z_\alpha$ ..... Charge des noyaux.

$|R_\alpha - R_\beta|$ ..... La distance entre les deux noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

$|r_i - R_\alpha|$ ..... La distance entre le noyau  $\alpha$  et l'électron  $i$ .

$|r_i - r_j|$ ..... La distance entre les deux électrons  $i$  et  $j$ .

$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ..... Opérateur laplacien.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit :

$$H\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \dots \dots (4.II)$$

L'équation de Schrödinger pour la structure cristalline contient un grand nombre d'inconnues (un nombre infini d'atomes et d'électrons), ce qui la rend impossible à résoudre car elle contient  $3(Z + 1)N$  variables, où  $N$  représente le nombre d'atomes, un exemple prend  $1\text{cm}^3$  d'un cristal qui contient  $5 \cdot 10^{22}$  noyaux et  $Z = 14$  le nombre Les variables deviennent environ  $2 \cdot 10^{24}$ , il est donc impossible de trouver une solution analytique ou numérique générale à cette équation, donc plusieurs approximations ont été faites pour simplifier cette équation.

## II. 2-1- L'approximation de Born-Oppenheimer:

Cette simplification peut être faite " L'approximation de Born-Oppenheimer " en séparant le mouvement des électrons du mouvement des noyaux en raison de la grande et large différence entre la masse des électrons et la masse des noyaux, alors que la vitesse des électrons est supérieure à la vitesse des noyaux [2].

Dans l'équation de Schrödinger, l'énergie cinétique des noyaux est négligée, de sorte qu'elle est considérée comme statique devant les électrons  $T_N = 0$ , et l'énergie d'interaction entre les noyaux est constante  $V_{N-N} = \text{Cte}$ . L'hamiltonien total du système se compose de (hamiltonien électrons et hamiltonien nucléaire sous la forme :

$$H = H_e + V_{N-N} \dots \dots \dots (5. II)$$

Avec:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \dots \dots \dots (6. II)$$

$H_e$ ..... Électrons hamiltonien

Alors que l'équation de Schrödinger pour les électrons est la suivante :

$$H_e \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = (T_e + V_{e-e} + V_{e-N}) \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \dots \dots \dots (7. II)$$

Cependant, la nouvelle forme de l'équation obtenue ne peut pas non plus être résolue par des méthodes mathématiques pour obtenir la meilleure représentation.

## II. 2-2-Approximation de Hartree (électrons libres):

Cette approximation [3], est basée sur le fait que les électrons sont présents seuls (indépendants) au début, ce qui revient à négliger la limite d'interaction (électron-électron) pour écrire l'hamiltonien total de la phrase sous la forme suivante:

$$H = \sum_i H_i \dots \dots \dots (8. II)$$

$$H_i = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i(\mathbf{r}_i) \dots \dots \dots (9. II)$$

Avec:

$$V_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{K e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \dots \dots \dots \text{Latence effective de Hartree.}$$

$$U_i(\mathbf{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k^0|} \dots \dots \dots \text{L'énergie potentielle d'un électron } i \text{ dans un}$$

champ de noyau  $k$ .



L'énergie du système s'écrit comme la somme des énergies de tous les électrons:

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \dots \dots \dots (10. II)$$

La fonction d'onde totale du système s'écrit comme le produit des fonctions d'état de tous les électrons sous la forme:

$$\psi_r(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_1(\mathbf{r}_i) \dots \dots \dots (11. II)$$

Par conséquent, l'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit sous la forme :

$$H_{eff}\psi_i(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla_i^2 + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (12. II)$$

Les solutions résultantes représentent les valeurs moyennes de l'énergie pour un choix qualitatif de  $\psi_i$  selon le principe de covariance qui stipule que le  $\psi_i$  préféré correspond à la valeur minimale de  $E$ .

$$\psi_{r_1, r_2, \dots, r_N} = -\psi_{r_1, r_2, \dots, r_N} \dots \dots \dots (13. II)$$

## II. 2-3-Approximation de de Hartree-Fock:

Pour pallier les lacunes de l'approximation Hartree, le scientifique Fock e a développé cette approximation et c'était en 1930[4], et c'était parce que la fonction d'onde Hartree violait le principe d'exclusion de Pauli, car l'électron est un fermion, ce qui signifie que la fonction d'onde n'est pas symétrique pour l'échange de deux électrons quelconques et ceci est négligé Par une approximation de Hartree, où le déterminant Slater de Fock plutôt que la fonction d'onde Hartree corrige ce défaut.

$$\psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \dots \dots \dots (14. II)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ..... Règlement fixe.

C'est la manière la plus simple de respecter le principe de Pauli. Ainsi l'énergie obtenue par Hartree-Fock s'écrit :

$$E_{HF} = \langle \psi_e(\mathbf{r}) | H | \psi_e \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \dots \dots \dots (15. II)$$

Avec:

$$H_i = \int d\mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{e-N}(\mathbf{r}) + V_{ext} \right] \psi_i(\mathbf{r})$$

$$J_{ij} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i \psi_i \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')$$

$$K_{ij} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i \psi_i \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_i \psi_j \delta(\sigma_i - \sigma_j)$$

$J_{ij}$ ..... Le terme  $J_{ij}$  est l'intégrale de Coulomb.

$K_{ij}$ ..... Le terme  $K_{ij}$  est l'intégrale d'échange ou terme de Fock.

Donc l'équation de Hartree-Fock s'écrit :

$$T_e + V_{e-N} + V_{Harter} + V_{Fock}[\psi(\mathbf{r})] \psi_i = E_i \psi_i \dots \dots \dots (16. II)$$

Avec:

$$V_{Harter} = \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_j(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$$

$$V_{Fock} = - \left[ \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \frac{\psi_j}{\psi_i} \delta(\sigma_i - \sigma_j)$$

Lors de l'utilisation de l'approximation Hartree-Fock, le calcul devient un peu lourd et il imprécis car néglige une interaction quantitative importante c'est l'énergie des corrélations entre les électrons de spins opposés. Il existe une alternative efficace pour surmonter ces difficultés, et cette méthode est connue sous le nom de théorie de la fonctionnelle de la densité. [5].

## II. 3- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

La théorie de la fonction de densité (DFT) est actuellement une méthode plus moderne et l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantitatifs de la structure électronique de la matière (atomes, molécules et solides), qui trouve son origine dans la méthode développée par les deux scientifiques Thomas et Fermi à la fin des années 1920 [6-7]. Il a fallu attendre le milieu des années 1960, lorsque les contributions Hohenberg et Kohn sont apparues, qui se sont manifestées dans leur théorie, qui stipule qu'il est possible de décrire les propriétés de la structure électronique d'un système matériel grâce à l'utilisation de l'électronique densité.

Pour calculer l'énergie totale  $E$  d'un système, l'accent est mis sur le choix de la forme du potentiel et de la fonction d'onde, et ceci dans toutes les méthodes de calcul de la structure des bandes d'énergie, et dans ce qui suit nous utilisons par écrit toutes les influences sur le potentiel forme et fonction d'onde pour déterminer l'énergie totale  $E$ , et l'élément de densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , qui est une fonction de la coordonnée  $(x, y, z)$  Nous écrivons l'énergie totale du système comme suit:

$$E = E(\rho) \dots \dots \dots (17. II)$$

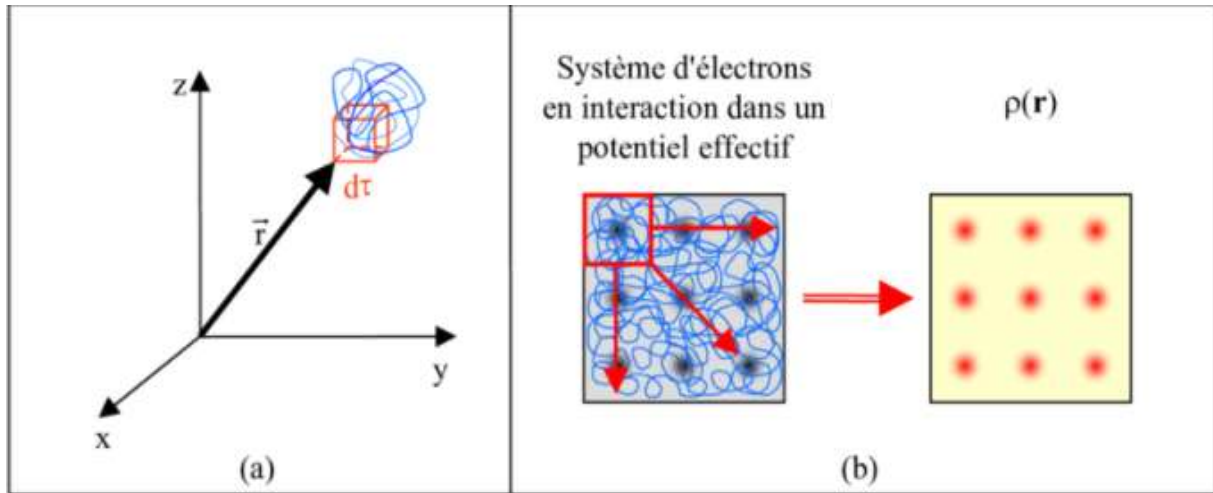


Figure II.1: Représentation schématique de la densité électronique.

### II. 3-1-Théorie de Thomas-Fermi:

En 1927, Thomas et Fermi ont formulé l'énergie totale d'un gaz hétérogène d'électrons en fonction de sa densité, Les électrons sont connus pour un gaz homogène [8,9], dans lequel la région Llewellyn est divisée en très petites divisions, considérant que la densité électronique est constante dans chacune des régions divisées, donc l'énergie totale du système s'écrit :

$$E = \int \epsilon_i[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \dots \dots \dots (18. II)$$

Où est la masse volumique du gaz homogène:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \dots \dots \dots (19. II)$$

$E_f$ ..... L'énergie de Fermi.

L'énergie cinétique d'un gaz homogène s'écrit :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \dots \dots \dots (20. II)$$

Des deux équations précédentes (19. II) et (20. II) nous obtenons :

$$\begin{cases} T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \\ E_f = \frac{h^2 \rho^{2/3}}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \end{cases}$$

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi  $T_{TF}$  est donnée par :

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr \dots \dots \dots (21. II)$$

La théorie de Thomas-Fermi considère une approximation locale de la densité électronique qui ne tient pas compte de la liaison des électrons, donc l'énergie totale du système d'électrons dans cette approximation devient la suivante :

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \dots \dots \dots (22. II)$$

Certaines modifications ont également été apportées à cette théorie, notamment :

- **Modification proposée par Dirac:**

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr$$

- **Modification proposé par Wigner:**

$$E_c[\rho] = - \frac{0,056 \rho^{4/3}}{0,079 + \rho^{1/3}}$$

Rappelons que l'approximation de Thomas-Fermi est une approximation locale de la densité électronique.

## II. 3-2-Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (C'est-à-dire qu'il est basé sur leur théorie) [10].

- **Premier Théorème de Hohenberg et Kohn:**

L'énergie totale d'un système dans son état de base avec des potentiels externes  $V_{ext}(\mathbf{r})$  (le potentiel du noyau) comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , et écrire sous la forme:

$$E = E(\rho)$$

L'énergie totale du système s'écrit :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | U + T | \psi \rangle \dots \dots \dots (23. II)$$

Où  $U$  et  $T$  représentent respectivement le potentiel de réaction et l'énergie cinétique des électrons.

En utilisant l'approximation de Hartree-Fock, on trouve:

$$E_{H.F}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \dots \dots \dots (24. II)$$

$G(\rho)$ ..... Représente l'énergie cinétique des électrons plus la différence entre l'énergie d'interaction réelle et l'énergie d'interaction Hartree.

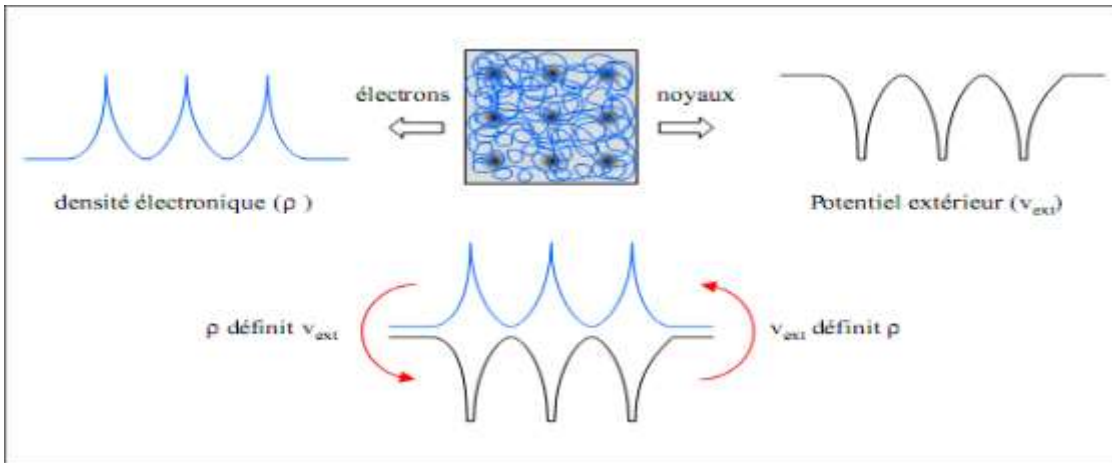


Figure II.2: Premier théorème de Kohn et Hohenberg.

▪ **Deuxième Théorème de Hohenberg et Kohn:**

La deuxième théorie stipule que la densité réelle de l'état de base est ce qui donne l'énergie totale minimale  $E$ , et toutes les autres propriétés associées à ce système sont fonctionnelle de la densité électronique et s'écrivent comme suit :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \dots \dots \dots (25. II)$$

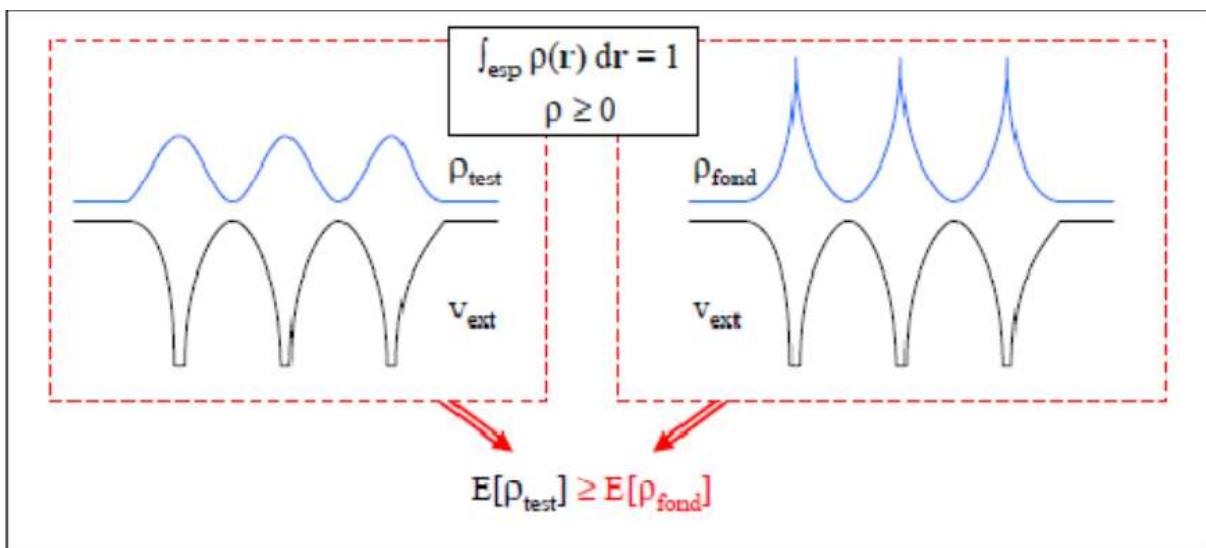


Figure II.3: Deuxième Théorème de Hohenberg et Kohn.

La fonctionnelle de l'énergie totale  $E$  (écrite en termes de potentiel externe) qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \dots \dots \dots (26. II)$$

$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ ..... Représente l'interaction noyaux -électrons.

$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ ..... Représente la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Elle peut être décomposée en deux termes, l'un purement cinétique  $T[\rho(\mathbf{r})]$ , et l'autre comprenant l'interaction électron-électron  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ .

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \dots \dots \dots (27. II)$$

Nous pouvons déterminer l'énergie quantique et la densité de charge de l'état de base dans un état quantique externe donné lorsque nous pouvons déterminer la fonction de Hohenberg et Kohn, et c'est ce que la théorie a échoué [11].

## II. 3-3-les équations de Kohn et Sham:

En 1965, Kohn et Sham [12] ont publié leur équation, qui a fait de la théorie de la fonction de densité un outil pratique pour obtenir l'énergie d'état de base d'un système électronique. Nous basons sa formule sur l'idée suivante: " Conversion de l'ensemble des électrons en interaction dans le potentiel réel en un système sans interaction Dans celui-ci, les électrons se déplacent dans le potentiel de (Kohn – Sham), qui est créé à partir de tous les noyaux et autres électrons soumis à des potentiels externes effectifs  $V_{eff}(\mathbf{r})$  et ayant la même densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , que nous pouvons trouver en résolvant un ensemble d'équations de Schrödinger pour un particule, en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli".

La fonctionnelle de l'énergie Hohenberg et Kohn peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \dots \dots \dots (28. II)$$

$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ ..... Représente l'énergie cinétique de particules imaginaires (électron gazeux) sans interaction.

$V_H[\rho(\mathbf{r})]$ ..... Représente le potentiel de Hartree, donné par la relation:

$$V_{Hartree} = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'$$

$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ ..... Représente le potentiel extérieur.

$T_0[\rho(\mathbf{r})]$ ..... Représente L'énergie cinétique des particules sans interaction, donné par la relation:

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = - \sum f_i \int \phi_i \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \phi_i(\mathbf{r}) d^3(\mathbf{r})$$

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = - \sum f_i \int \phi_i \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \phi_i(\mathbf{r}) d^3(\mathbf{r})$$

$f_i$ ..... Représente la distribution de Fermi et le potentiel de Hartree.

$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ ..... Représenter les potentiels d'échange et de corrélation, et on les obtient à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation E par rapport à la densité et écrire :

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

Le potentiel d'échange est donné par la relation:

$$V_{xc} = V_x + V_c \dots \dots \dots (29. II)$$

$V_c$ ..... Représente le potentiel de corrélation.

$$V_c = T - T_0$$

$V_x$ ..... Représentent le potentiel d'échange.

$$V_x = V - V_H$$

D'où l'équation de Kohn et Sham sous la forme:

$$H_{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \left( T_0 + \underbrace{V_H + V_{xc} + V_{ext}}_{V_{eff}} \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (30. II)$$

$V_{eff}$ ..... Représenter les potentiels effectifs auxquels sont soumises les particules imaginaires, donné par la relation:

$$V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext}$$

Ainsi la solution de l'équation de Schrödinger est une solution mono moléculaire selon l'approche de Kohn et s'écrit sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (31. II)$$

$\psi_i(\mathbf{r})$ ..... Représente les états d'une seule particule et la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées.

$\rho(\mathbf{r})$ ..... C'est la somme des orbitales données, donnée sous la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

Elle est souvent exprimée  $E_{xc}$  en termes de densité d'énergie,  $\mathcal{E}_{xc}$  qui dépend de la densité d'électrons et nous écrivons:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] \dots \dots \dots (32. II)$$

Enfin, nous obtenons l'équation de Kohn - Sham, similaire à l'équation de Schrödinger dans laquelle nous substituons le potentiel externe au potentiel effectif.

$$\left( T + V_{eff}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (33.II)$$

## II. 3-4-Solutions d'équation de Kohn et Sham:

Le calcul de la structure des bandes d'énergie de diverses manières repose initialement sur la théorie de la fonction de densité (DFT), selon son utilisation de la densité, les orbitales quantique et Kohn-Sham [13], Par conséquent, la fonction d'onde de base est donnée comme suit :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (34.II)$$

$C_{i\alpha}$ ..... Représentent les coefficients de diffusion de la fonction d'onde, (les coefficients de l'expansion).

Afin de calculer les coefficients  $C_{i\alpha}$  pratiquement, les équations doivent être résolues par la méthode des cycles itératifs de **la Figure II. 4**, pour que l'énergie du système prenne la valeur minimale, donc l'équation de Kohn-Sham est la suivante :

$$(H - \varepsilon_i S) = \mathbf{0} \dots \dots \dots (35.II)$$

$H$ ..... Représente la matrice Hamiltonien.

$S$ ..... Représente La matrice de recouvrement.

La nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$ , avec les directions propres de cette équation, est générée en utilisant la sommation sur toutes les orbitales occupées de l'équation (30.II) qui représente la densité de charge totale. Afin d'obtenir la congruence des calculs, on utilise le mélange des deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  en utilisant la relation :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \dots \dots \dots (36.II)$$

$i$ ..... Représente la  $i^{ème}$  itération.

$\alpha$ ..... Un paramètre de mixage où  $0 < \alpha \leq 1$  se produit pour  $\rho_{out} = \rho_{in}$ .



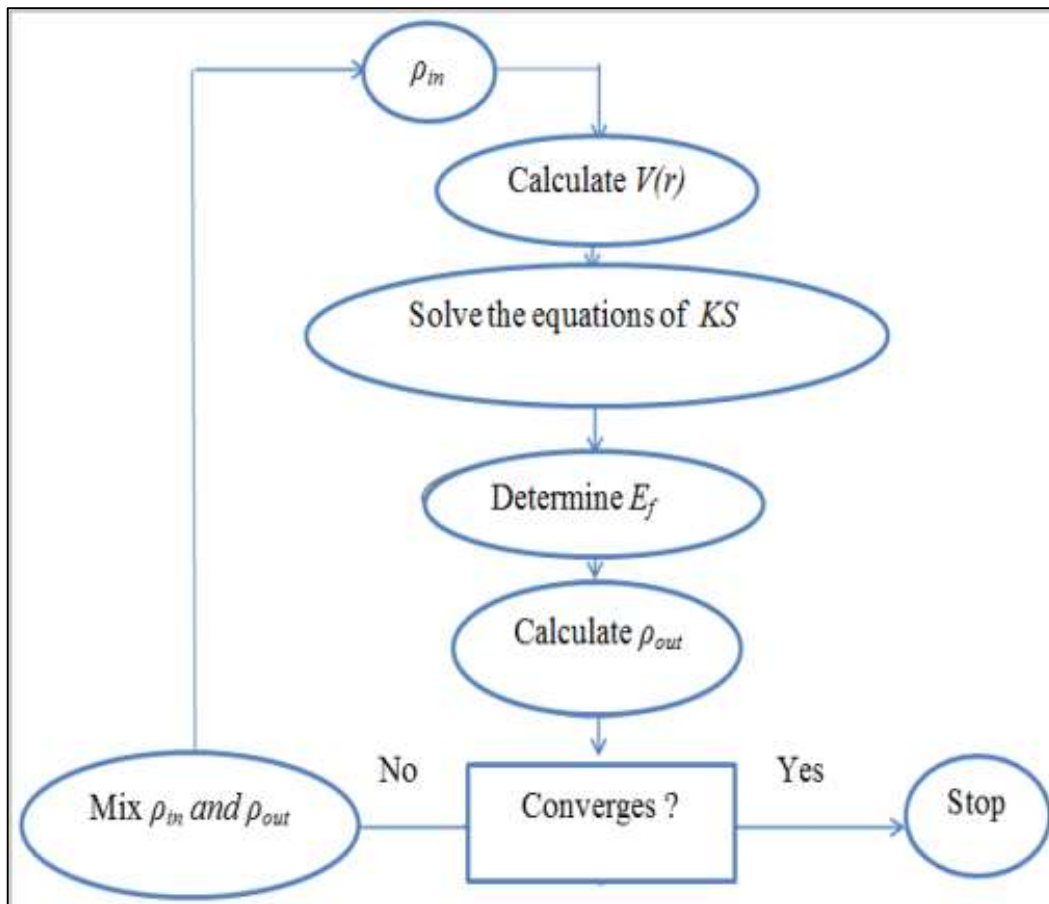


Figure II.4: Diagramme de la théorie de la fonction de densité.

**II. 4-Approximations de la densité Locale et du Gradient Généralisé:**

**II. 4-1- Approximation de la densité locale (LDA):**

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  est l'approximation de la densité locale (LDA) qui repose sur l'idée de remplacer la densité électronique d'un système réel par la densité d'un gaz d'électrons homogène [14]. L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime par :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \dots \dots \dots (37.II)$$

$\epsilon_{xc}\rho(\mathbf{r})\dots\dots$  Il représente l'énergie d'échange et de corrélation des particules de gaz d'électrons régulières (homogènes) et est déterminé par les paramètres initiaux et divisé en énergie d'échange et énergie de corrélation où:

$$\epsilon_{xc}\rho(\mathbf{r}) = \epsilon_x\rho(\mathbf{r}) + \epsilon_c\rho(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (38.II)$$

Avec:

$$\epsilon_x = -\frac{0,4585}{r_s}$$

$$\epsilon_c = -\frac{0,44}{r_s + 7,8}$$

L'énergie d'échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [15], (symbolisée par S fait que cette expression fut reprise par Slater).

$$E_x^S[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$r_s$ ..... Représente le rayon du cercle contenant un électron (le rayon Wigner - Seitz [16]) où:

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-\frac{1}{3}}$$

Lors du calcul de l'énergie d'échange et de corrélation  $\epsilon_{xc}$ , plusieurs travaux l'expriment, comme l'hypothèse de (Wilk et Vosko [17]), (Perdew et Wang [18]), (Perdew et Zunger [19]), Pour l'énergie de corrélation qui est difficile à évaluer et qui est généralement déterminée par des simulations de Monte-Carlo quantum.

## II. 4-2- Approximation de la densité locale de Spin (LSDA):

L'utilisation du principe de spin électronique ou du principe dit de Pauli donne un degré de liberté supplémentaire, utilisez donc, les scientifiques de Cohn et Sham se rapprochent de LSDA pour les systèmes magnétiques en étendant LDA à LSDA pour Détermination de l'énergie de la liaison d'échange. Où l'énergie d'échange-corrélation est fonction des densités de spin montante et descendante de deux électrons, ils ont la même énergie, ce qui détermine la densité des électrons associés dans les états de spin ascendant et descendant [20].

L'expression énergie d'échange-corrélation est dans ce cas de la forme:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) d^3r \dots \dots \dots (39. II)$$

Pour calculer la densité électronique, la somme de toutes les orbitales occupées est :

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r)$$

Généralement, Approximation de la densité locale (LDA) et Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) donnent de bons résultats pour décrire les propriétés.

Le structuralisme, en identifiant les changements dans le champ énergétique et en donnant de bonnes valeurs pour les constantes d'élasticité, bien qu'il donne des valeurs, l'énergie de cohérence est exagérée, alors que les résultats sont imprécis dans le cas de systèmes hétérogènes.

## II. 4-3- Approximation du gradient généralisé (GGA):

L'approximation généralisée du gradient (GGA) [18,21] est une amélioration de l'approximation de la densité de position dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation, qui peut être rendue dépendante non seulement de la densité électronique, mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , donc la fonction  $E_{xc}$  selon le non- nature uniforme du gaz d'électrons dans ce cas [22], sa contribution peut être additionnée à partir de l'énergie totale Pour le système cumulativement de chaque partie d'un gaz irrégulier comme s'il était local et s'écrit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})] = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow)[\rho(\mathbf{r})d^3r \dots \dots \dots (40. II)$$

$\nabla\rho(\mathbf{r})$ ..... Représente le gradient de densité électronique.

$E_{xc}\rho(\mathbf{r})$ ..... Il représente l'énergie d'échange et de corrélation dans un système d'interaction non uniforme.

$f$ ..... Représente la fonction de densité locale.

## II. 4-4- Approximation du gradient généralisé d'Engel et Vosko) (Approximation GGA - EV):

On sait également que les approximations de densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA) réduisent les bands d'énergie, car les approximations (GGA) et (LDA) ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de la corrélation.

Par conséquent, (Engel et Vosko) [23] ont recherché ce déficit afin de trouver la meilleure formule pour la latence (échange - corrélation), qui fournit un meilleur band et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de la précision. Sur la description exacte de l'énergie d'échange  $E_{xc}$ , comme le volume d'équilibre et le module de compressibilité.

## II. 4-5- Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U):

Généralement, cette approximation a été trouvée pour des systèmes à forte interaction coulombienne entre les orbitales  $f$  et  $d$ , en utilisant la méthode DFT+U qui combine la méthode (GGA ou LSDA) DFT et la méthode Hamiltonien Hubbard, c'est-à-dire en traitant des systèmes contenant des métaux de transition ou des terres rares [24].

Il existe une version simple de DFT+U proposée par Dudarev et al basée sur un Hamiltonien de la forme: [25 ,26].

$$H_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \left(\frac{U-J}{2}\right) \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \dots \dots \dots (41.II)$$

$\hat{n}_{m,\sigma} \dots \dots$  Représente l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique  $m$  et de spin  $\sigma$  à un site particulier.

$U \dots \dots$  Représente le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier,  $U$  dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage.

$$U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$$

$J \dots \dots$  Représente l'énergie d'échange écrantée.

$U$  et  $J \dots \dots$  Caractérisent la répulsion coulombienne intra-site.

L'énergie prend la relation suivante :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \left(\frac{U-J}{2}\right) \sum_{m,\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \dots \dots \dots (42.II)$$

## II. 5-Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales:

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, 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) [27 ,28], utilisables, par exemple, pour les bandes d des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (OPW) [28 ,29], mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère (s - p) des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [30], et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [31 ,32], applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [33], Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales " Muffin-Tin" linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

## II. 5-1-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

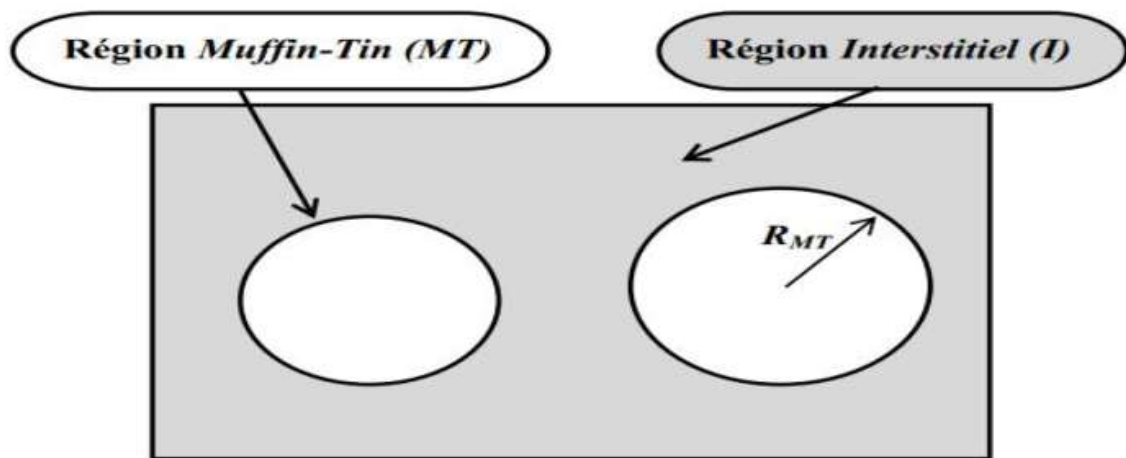
La méthode LAPW (linearized augmenté plane Wave), développée par Andersen [33], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [34], (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [35]). Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère "muffin-tin" MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$\begin{cases} V(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} V_{l,m}(\mathbf{r}) Y_{l,m}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ V(\mathbf{r}) = \sum_k V_k e^{ikx} & \text{a l'exterieur de la sphère} \end{cases} \dots \dots \dots (43.II)$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW " full-potentiel LAPW ". Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

## II. 5-1-1-La méthode APW:

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [30]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme "Muffin-Tin" (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle **Figure II.5**.



**Figure II.5:** Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.

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

$$\begin{cases} \Phi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(\mathbf{r}) Y_{l,m}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \\ \Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \dots \dots \dots (44. II)$$

ou  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{l,m}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{l,m}$ . La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l r U_l(r) = 0 \dots \dots \dots (45. II)$$

$V(r)$  : Est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin) et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [33] comme c'est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \dots \dots \dots (46. II)$$

Telles que  $U_1$  et  $U_2$  des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement est construit par intégration par parties de cette équation.

Slater considère que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, c'est-à-dire dans la région interstitielle, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque  $E_1$  est une valeur propre. Cette approximation est très satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais non applicable pour les matériaux asymétriques. Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère  $MT$ , les coefficients  $A_{l,m}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes de la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés de la façon suivante :

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_1(R_{MT})} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_{MT}) Y_{l,m}^*(\vec{K} + G) \dots \dots \dots (47. II)$$

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon  $R_{MT}$ , et ainsi les coefficients sont exprimés en fonction des coefficients des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_1$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions d'indice  $G$  deviennent ainsi compatibles aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient donc des ondes planes augmentées APW. Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour les énergies  $E_1$  seulement. En conséquence, l'énergie  $E_1$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ , ce qui signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Le problème de la méthode APW est qu'on trouve dans le dénominateur de la fonction  $U_l(R_{MT})$  le paramètre  $E_1$  qui peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère  $MT$ , entraînant ainsi une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, les plus répandues sont celles de Koelling [36] et Andersen [33].

La modification d'Andersen consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $E_l$ , soit donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

## II. 5-1-2-Principe de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(R_\alpha)Y_{l,m}(r)$  et de leurs dérivées  $U_l'(r)Y_{l,m}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (45.II) et la fonction  $U(r)Y_{l,m}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l = r U_l'(r) \dots \dots \dots (48.II)$$

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

$$\begin{cases} \Phi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} [A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(\mathbf{r}) + B_{l,m} U_l'(r) Y_{l,m}(\mathbf{r})] & r < R_\alpha \\ \Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \dots \dots \dots (49.II)$$

Où les coefficients  $B_{l,m}$  correspondent à la fonction  $U_l'$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{l,m}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $U_l'$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(E_l, r) + \mathbf{0}((E - E_l)^2) \dots \dots \dots (50.II)$$

Telle que  $\mathbf{0}((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure, la méthode LAPW a assuré la continuité de la fonction d'onde à la frontière de la sphère MT, mais concernant les calculs, ces derniers perdent leur précision par rapport à la méthode APW. La méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bande de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré ces erreurs, les fonctions d'ondes augmentées linéairement LAPW forment une bonne base pour obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie relativement



large et cela pour une seule valeur de l'énergie  $E_l$ . Si ceci est impossible, on peut diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui présente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  prend la valeur nulle à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_l'$  sera différente de zéro, ce qui résout le problème de continuité à la surface de la sphère MT dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [37] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N - 1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{11}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N = 2$  et  $E_{11}$  proche de  $E_{12}$ , tandis que pour  $N > 2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [38] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base utilisée sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

## II. 6-Le code WIEN2k:

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [39]. Ce code a permis de traiter avec succès les minéraux [40], les surfaces des métaux de transition [41], les oxydes non ferromagnétiques [42], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [43]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [44], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [44]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la Figure III-4. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

- 1- **L'initialisation** : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

**NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEM**: il génère le nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

**2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistent)**: dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont:

**LAPW0** : il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

**LAPW1** : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : il calcule les états et les densités de cœur.

**MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

**3. Détermination des propriétés** : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques etc.) sont alors déterminées.

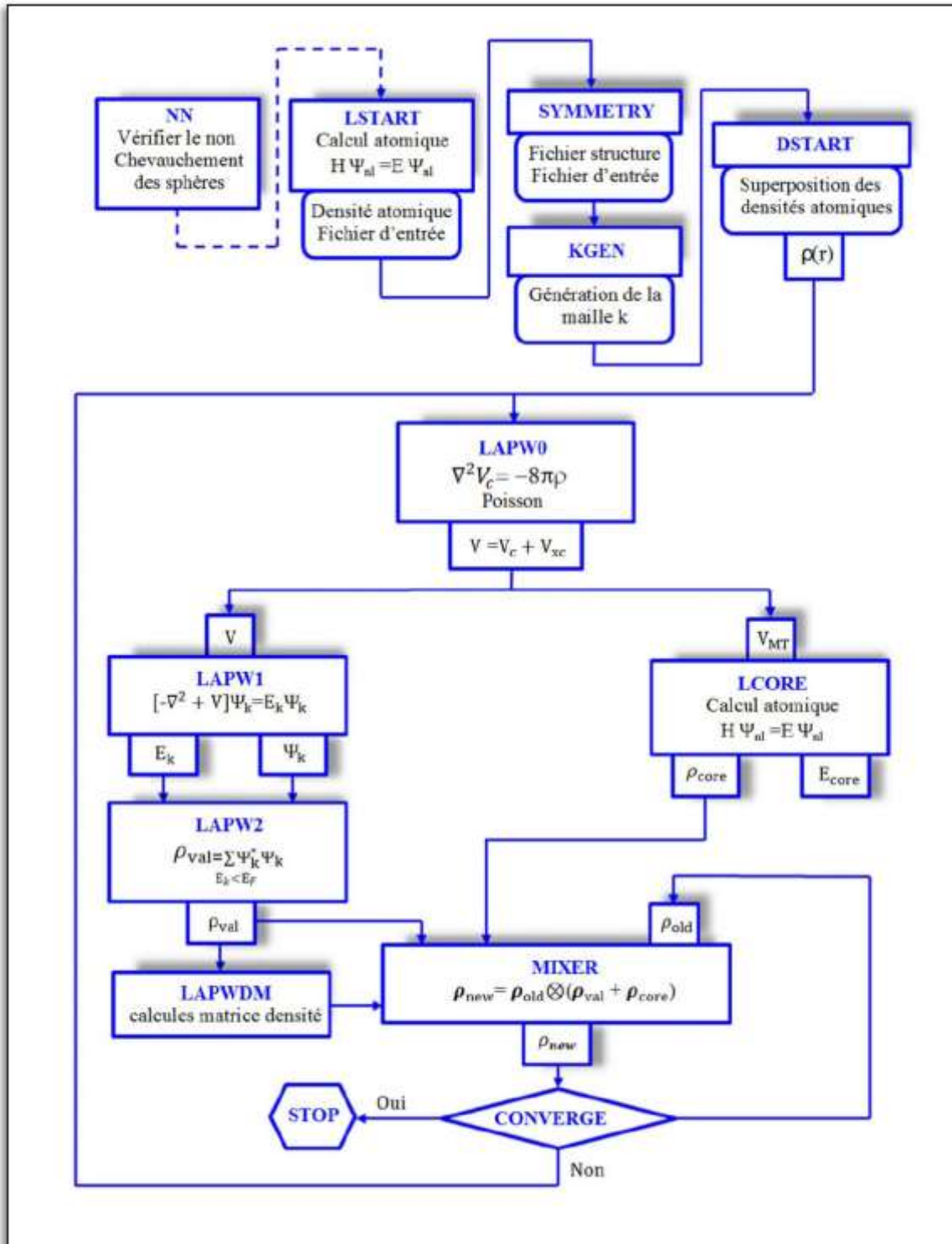


Figure II.6: L'organigramme du code Wien2k.

## Références

- [1] G. C. Fletcher, Monash Université, Clayton. Australia. 1971 260.
- [2] Perdew, John P., and Yue Wang. "Accurate and simple analytic. Representation of the electron-gas correlation energy." *Physical review B* 45.23 (1992): 13244.
- [3] D. R. Hartree, *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods.* Proc. Combridge philos. Soc. 24 (1) (1928) pages 89-110.
- [4] Vladimir Fock. "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems". In: *Zeitschrift für Physik* 61.1-2 (1930), pp. 126–148
- [5] Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* 140.4A (1965): A1133.
- [6] L. H. Thomas, *Pro. Combridge Philos.* Vol 23 1927 542-548.
- [7] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik.* Vol 48 1928 73-79.
- [8] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields.* Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (5) (1927) pages 542-548.
- [9] E. Fermi, *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente.* Z. Phys. 48 (1-2) (1928) pages 73-79.
- [10] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas". In: *Physical review* 136.3B (1964), B864.
- [11] ZENASNI, H., *ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER.*
- [12] Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* *Physical review*, 1965. 140(4A): p. A1133.
- [13] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APWmethods: a step-by-step introduction.* Version 1.05. August 6 (2004).
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* 45 1980 566.
- [15] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [16] E. Wigner, *On the interaction of electrons in Metals,* *Phys. Rev.* 46, 1002-2011(1934).
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Accurate spin- dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis.* *Can .J .phys.* 58, 1200-1211 (1980).
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,* *Phys. Rev. B* 45, 13244-13249 (1992).

- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23, 5048-5079 (1981).
- [20] P.A. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Cambridge philos.Soc.*26,376(1930).
- [21] David C Langreth and MJ Mehl. “Beyond the local-density approximation in calculations of groundstate electronic properties”. In: *Physical Review B* 28.4 (1983), p. 1809
- [22] P. C. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 1964 136-864
- [23] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [24] C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman, F. Illas, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 035115
- [25] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 4900.
- [26] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57 1998 1505.
- [27] Felix Bloch. “Quantum mechanics of electrons in crystal lattices”. In: *Z. Phys* 52 (1928), pp. 555–600.
- [28] John Clarke Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 2: Symmetry and Energy Bands in Crystals.* New York, 1965.
- [29] Conyers Herring. “A new method for calculating wave functions in crystals”. In: *Physical Review* 57.12 (1940), p. 1169.
- [30] John C Slater. “Wave functions in a periodic potential”. In: *Physical Review* 51.10 (1937), p. 846.
- [31] J Korringa. “On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal”. In: *Physica* 13.6-7 (1947), pp. 392–400.
- [32] FS Ham and B Segall. “Energy bands in periodic lattices Green’s function method”. In: *Physical Review* 124.6 (1961), p. 1786.
- [33] O Krogh Andersen. “Linear methods in band theory”. In: *Physical Review B* 12.8 (1975), p. 3060.
- [34] JC Slater. “Energy band calculations by the augmented plane wave method”. In: *Advances in quantum chemistry. Vol. 1.* Elsevier, 1964, pp. 35–58.
- [35] D Singh and H Krakauer. “H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-planewave calculations”. In: *Physical Review B* 43.2 (1991), p. 1441.
- [36] DD Koelling and GO Arbman. “Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper”. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 5.11 (1975), p. 2041.

- [37] T Takeda and J Kubler. “Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations”. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 9.4 (1979), p. 661.
- [38] David Singh. “Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states”. In: *Physical Review B* 43.8 (1991), p. 6388.
- [39] Karlheinz Schwarz, Claudia Ambrosch-Draxl, and Peter Blaha. “Charge distribution and electricfield gradients in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ”. In: *Physical Review B* 42.4 (1990), p. 2051.
- [40] Bjoern Winkler, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite”. In: *American Mineralogist* 81.5-6 (1996), pp. 545–549.
- [41] Bernd Kohler et al. “Frustrated H-induced instability of Mo (110)”. In: *Physical review letters* 74.8 (1995), p. 1387.
- [42] X-G Wang et al. “The hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )(0001) surface: evidence for domains of distinct chemistry”. In: *Physical Review Letters* 81.5 (1998), p. 1038.
- [43] Philipp Dufek, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. “Determination of the nuclear quadrupole moment of  $^{57}\text{Fe}$ ”. In: *Physical review letters* 75.19 (1995), p. 3545.
- [44] Peter Blaha et al. “WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids”. In : *The Journal of chemical physics* 152.7 (2020), p. 074101.

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussions*

### III. 1- Introduction:

Les III-Ns dopés aux terres rares (TR) sont récemment apparus comme une nouvelle classe de matériaux phosphorescents pour les ELD à couches minces [1,2]. Par rapport aux semi-conducteurs dopés TR avec une bande relativement petite (1,5 eV) comme le GaAs ou Si [3], le dopage de semi-conducteurs à large bande interdite tels que GaN, l'AlN et le SiC a conduit à l'observation d'une émission intense des TR à la température ambiante [4,5]. Des études sur le Sm:GaN ont montré que les ions trivalents des TR+3 peuvent être incorporés dans le GaN à des concentrations aussi élevées que 1 à 2% sans extinction de concentration d'émission significative [6,7]. Les efforts de recherche actuels sur les nitrures dopés par les TR se concentrent sur l'optimisation des matériaux existants et des dispositifs EL [2, 5], ainsi que des spécifications fondamentales.

### III. 2-Détails de calcul:

Pour explorer les propriétés électroniques, optique et de transport du GaN, et du GaN dopé par les terres rares TR (Sm) dans la structure wurtzite, nous avons effectué nos calculs par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) avec l'approche théorique de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Matériau	$U(eV)$	$J(eV)$
SmN	8,506	1,109

**tableau III.1:** Les valeurs du terme d Hubbard  $U$  et de l'échange  $J$  pour le SmN.

(DFT) implémenté dans le code WIEN2K en utilisant l'approximation GGA+U selon le paramétrisation de Perdew, Burck et Ernzenhorf. Dans cette méthode l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) de rayon  $R_{mt}$  qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas et en une région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques et en série et en ondes planes dans la région interstitielle. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA), et La LSDA+U avec l'effet du couplage spin orbite. Les valeurs du terme de Hubbard  $U$  et d'échange  $J$  utilisées dans tous nos calculs pour les quatre composés sont montrés dans le **tableau III.1** présent de la référence [8]. En effet l'approche LSDA+U est crucial pour les électrons  $f$ . 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. Les ondes planes sont limitées à  $Rmt * kmax = 8$ ,  $Rmt$  est le rayon moyen des sphères muffin-tin, et le développement des fonctions d'ondes se fait jusqu'à  $lmax = 10$  à l'intérieur des sphères muffin-tin. Dans le cas du  $GaN$  nous avons utilisés des rayons muffin-tin  $Rmt$ , de 1.93 unités atomiques (u.a), 1.6 u.a. pour le galium, et l'azote respectivement. Concernant les terres rares on a utilisé des rayons muffin-tin égale à 2.3 u.a. pour les terres rares (Samarium). Une grille de 2000 points  $K$  ont été utilisées pour le maillage de la zone de Brillouin du  $GaN$  et 500 pour le  $GaN$ -dopé par les TR. La configuration électronique de chaque élément est présentée sur le **tableau III.2**. L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés électroniques, optiques et de transport du  $GaN$  et de  $GaN$  dopé  $Sm$  avec une concentration de 12,5% dans la structure wurtzite. Pour étudier les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un maillage le plus fin que possible dans la zone de Brillouin. A cet effet, le calcul SCF est effectué pour un très grand

Matériau	Configuration	Nombre d'électron
<i>Ga</i>	( <i>Ar</i> ) $3d^{10}4s^24p^1$	31 électrons
<i>N</i>	( <i>He</i> ) $2s^22p^3$	7 électrons
<i>Sm</i>	( <i>Xe</i> ) $4f^65d^16s^1$	62 électrons

**tableau III.2:** Configuration atomique des élément étudiant.

Nombre de points k. Dans le code Wien2k la subroutine " optique", calcule alors, pour chaque point k et chaque combinaison (bande occupée / bande vide), les composantes du moment dipolaire de la matrice. Le calcul de la fonction d'électrique  $\epsilon''_r$  dans la zone de Brillouin est effectuée par la subroutine "joint". L'application de la formule de Kramers-Kronig pour calculer la composante  $\epsilon_1$  est réalisée par la subroutine "kram". Cela permet de comparer plus facilement les spectres obtenus avec les données de spectroscopie de perte d'énergie électronique. Il serait intéressant d'identifier les transitions responsables des pics de la courbe de la fonction diélectrique  $\epsilon''_r$ . Généralement, les transitions de la réponse optique sont provoquées par des transitions d'électrons entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces pics des spectres optiques linéaires correspondent à des transitions dans la structure de bande. L'indice optique se compose d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$n = n + ik \dots \dots \dots (1. III)$$

La partie réelle,  $n$  est appelé indice de réfraction. Cette grandeur est liée à la vitesse de la propagation de la lumière dans la matière. La partie imaginaire  $k$ , est liée à l'absorption de la lumière par le matériau. Du point de vue de l'optique, cette grandeur, ne dépend que de la structure atomique et électronique du matériau, est sa propriété caractéristique intrinsèque. La fonction diélectrique décrit la réponse linéaire d'un matériau à la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique ou à l'énergie photonique qui concerne l'interaction des photons avec les électrons. Le formalisme d'Ehrenreich et Cohen utilisé pour décrire la fonction diélectrique complexe comme :

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r'(\omega) + i\epsilon_r''(\omega) \dots \dots \dots (2. III)$$

$$\epsilon_r' = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_r''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \dots \dots \dots (3. III)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_r'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \dots \dots \dots (4. III)$$

Où  $\omega$  est la variable d'intégration,  $P$  représente la valeur principale de Cauchy de l'intégrale, de même, on peut relier les parties réelles et imaginaires de la polarisabilité.

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{K(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \dots \dots \dots (5. III)$$

$$K(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{K(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \dots \dots \dots (6. III)$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha(E)$  peut être donné par :

$$\alpha(E) = \frac{4\pi}{\lambda} K(E) \dots \dots \dots (7. III)$$

Optique est calculée selon la relation suivante:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon(\omega) \dots \dots \dots (8. III)$$

Pour déterminer les propriétés thermoélectriques (TE) nous utilisons le code BoltzTrap, implémenté selon la théorie semi-classique de transport de Boltzmann dans le constant de relaxation de temps et les approximations de bandes rigides [9]. L'efficacité d'un matériau pour les applications TE est déterminée par la valeur de mérite sans dimension :

$$ZT = \sigma S^2 \frac{T}{\kappa} \dots \dots \dots (9. III)$$

Où

$S$ ..... Est le coefficient de Seebeck.

$\sigma$ ..... La conductivité électrique.

$T$ ..... La température absolue.

$\kappa$ ..... La conductivité thermique.

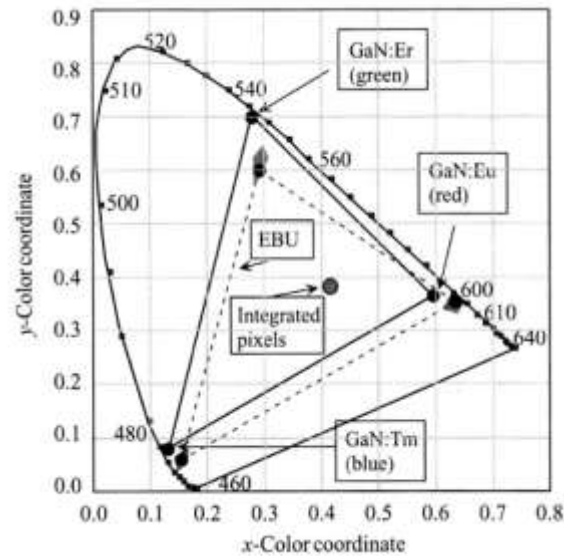
Les valeurs élevées de facteur de mérite nécessitent des valeurs élevées de  $S$  et  $\sigma$  et de faibles  $\kappa$ . Le facteur de puissance d'un matériau TE est donné par

$$P = \sigma S^2 \dots \dots \dots (10. III)$$

Ce qui implique toutes les propriétés électriques importantes du matériau.

### III. 3-Nitruure de gallium *GaN* :

Au cours des deux dernières décennies, les matériaux semi-conducteurs composés de nitruure du groupe III ont révolutionné l'optoélectronique moderne et les dispositifs à haute fréquence et sont des hôtes pour les TR. Ils ont attiré l'attention des chercheurs pour leurs applications dans la fabrication des dispositifs à température ambiante car l'efficacité d'émission augmentée avec la valeur de la bande interdite [10]. Les nitruures du groupe III, en particulier le GaN, sont particulièrement avantageux, car ils génèrent des porteurs efficace pour exciter les atomes de TR. De plus, les semi-conducteurs III-N à large gap dopés TR permettent une émission de lumière aux longueurs d'onde visibles pour les applications d'affichage couleur en raison de leur grande transparence dans la région du spectral visible. La photoluminescence et l'électroluminescence à base de GaN dopé par les TR a été démontrée pour le bleu [2, 11, 12] le vert [11, 12–13], le rouge [14], le turquoise [15], le jaune et l'orange. L'argument de l'utilisation du dopage TR des III-N est que l'intégration des couleurs primaires sur un seul substrat permettrait le développement de futures générations d'écrans plats. **La figure III.1** illustre la capacité en couleur des dispositifs EL avec du GaN dopé par les TR sur le diagramme de chromaticité de la Commission internationale d'éclairage (CIE). Le triangle CIE "polychrome" de l'union européenne de radiodiffusion (UER) est présenté à titre de comparaison [15].

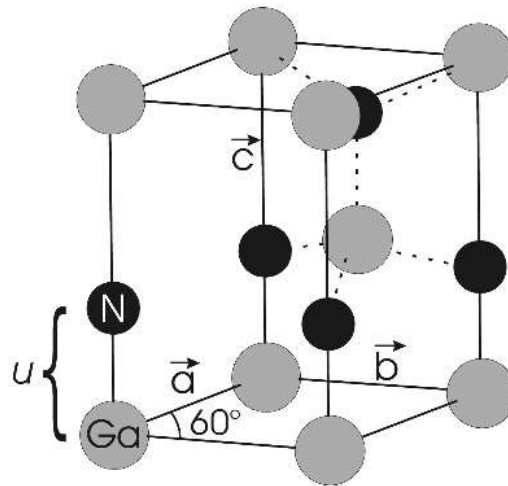


**Figure III.1** : Diagramme de chromaticité x-y montrant les emplacements de l'émission bleue, verte et rouge dans un dispositif EL basé sur GaN:RE.

Le GaN peut cristalliser dans la structure de wurtzite ou de zinc-blende, la structure de wurtzite étant la plus stable thermodynamiquement. Chaque atome de galium  $Ga$  est entouré par quatre atomes d'azote  $N$  ; inversement, chaque atome d'azote est en coordonné avec quatre atomes de  $Ga$ , avec une séquence d'empilement ABABAB ... de plans (0001) dans la direction [0001]. Dans la **figure III.2** Le sous-réseau azote est décalé d'une fraction  $u$  de la maille unitaire le long de l'axe  $c$ . Dans la structure wurtzite idéale, ce paramètre  $u$  est égal à  $3/8$ .

### III. 3-1-Propriétés électronique:

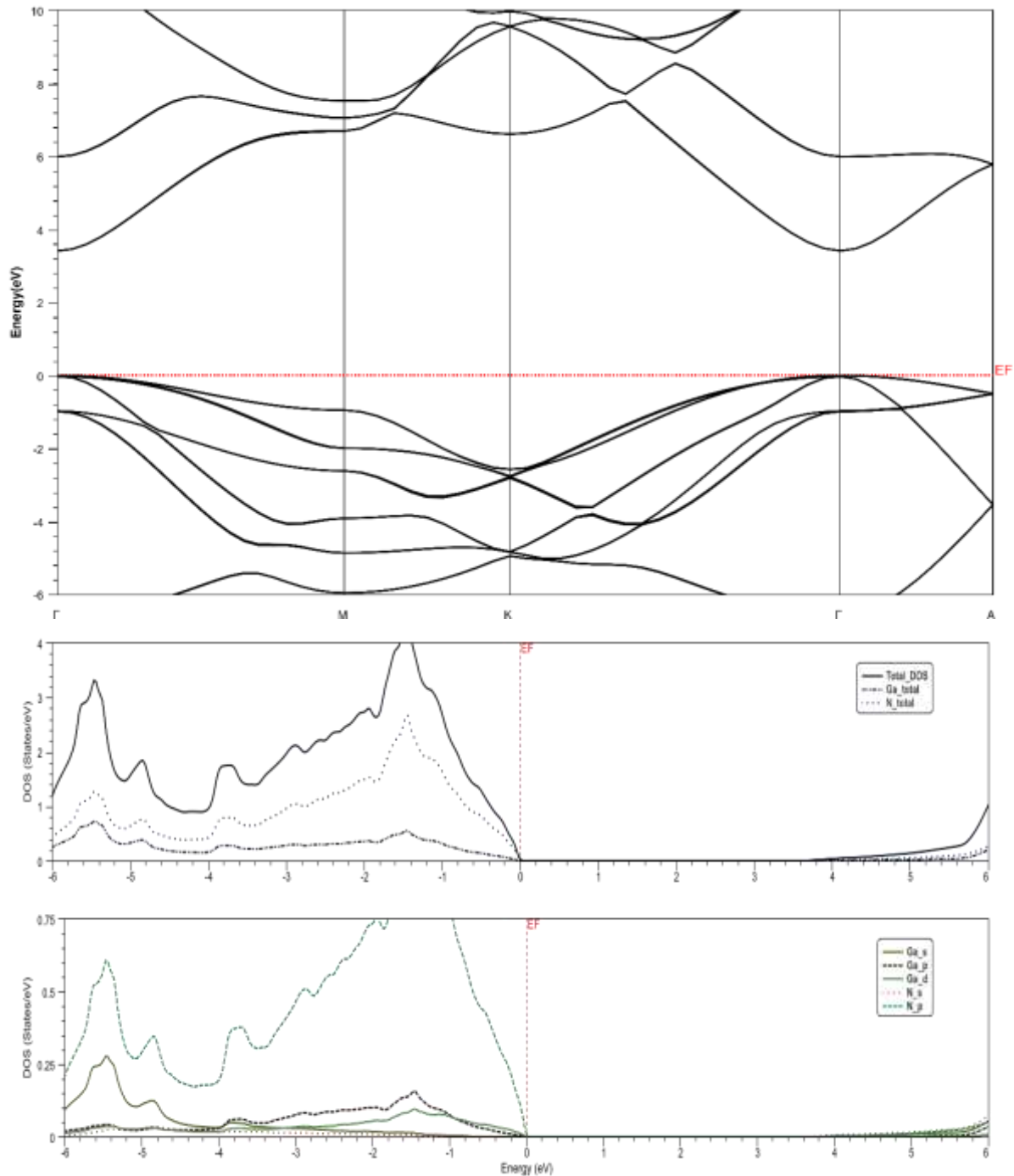
Les structures de bandes et les densités d'états totales de GaN obtenues par la méthode FP-LAPW dans la phase wurtzite sont illustrées par la **figure III.3**. Les structures des bandes, nous montre un gap direct au point ( $\Gamma$ ), centre de la zone de Brillouin le gap est 3.41 eV. La valeur de la bande interdite sous différente approche sont décrites dans le **tableau III.3**. La densité d'état, nous pouvons voir que les états de l'atome de  $Ga$  et l'état de l'atome  $N$  de même contribution aux bandes de conduction, par contre les bandes de valence.



**Figure III.2 :** La cellule unitaire de la structure *GaN* wurtzite.

Matériau	Approximations	$E_g$ (eV)
<i>GaN</i>	GGA	2.04
	GGA+mBj	3.42
	GGA+mbJ+So	3.42

**tableau III.3:**Le gap d'énergie de *GaN* avec les différente approximations.



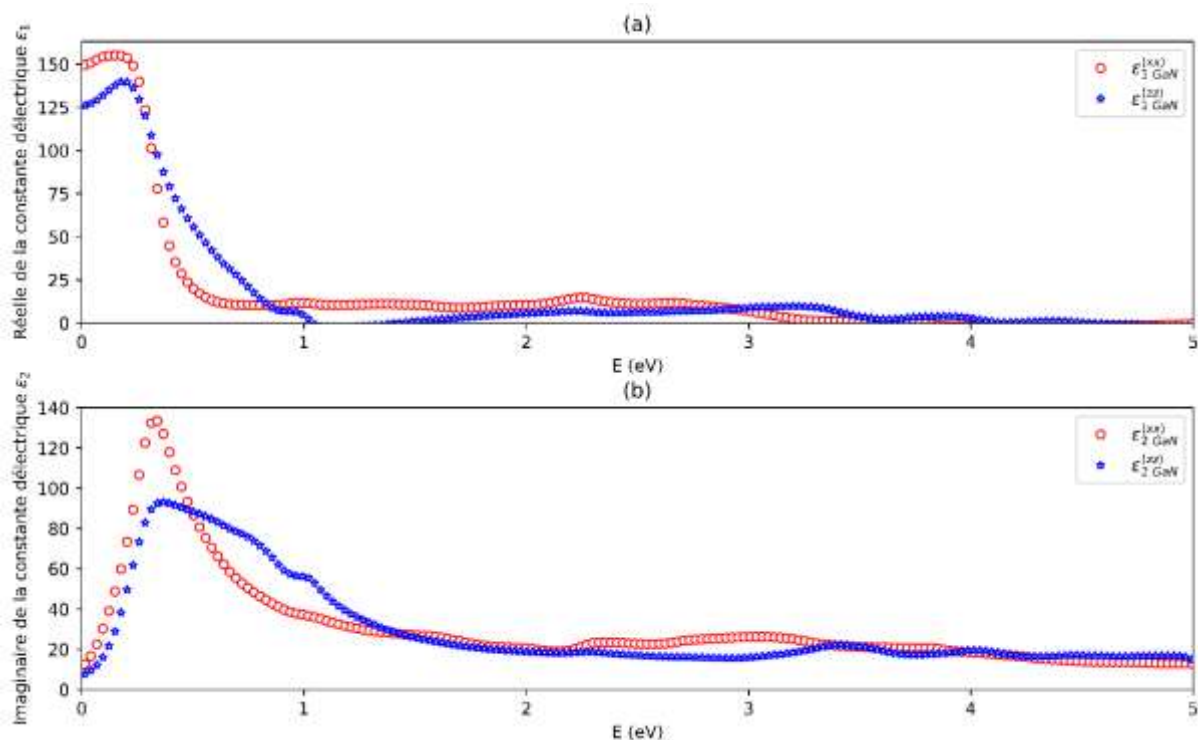
**Figure III.3 :** Structure de bande et densité d'état de binaire GaN wurtzite dans l'approximation  $GGA + mBj + so$ .

### III. 3-2-Propriétés optique:

- **La fonction diélectrique complexe:**

Lorsqu'une onde électromagnétique excite un matériau, elle induit des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent

la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique. Cette fonction ( $\epsilon(\omega)$ ) est utilisée pour décrire la réponse linéaire du matériau au rayonnement électromagnétique qui est liée à l'interaction de photons avec des électrons.  $\epsilon(\omega)$  est déterminée par les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction. Il met en jeu une partie réelle (dispersive) et une partie imaginaire (absorbante), utilisant le formalisme d'Ehrenreich et Cohen l'équation (2.III). La partie imaginaire  $\epsilon_r''(\omega)$  est donnée par l'équation(4.III). La partie imaginaire  $\epsilon_r''(\omega)$  de la fonction diélectrique dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption. Les transitions inter-bandes directes peuvent être dérivées de l'identification de la structure de la bande d'énergie. La partie réelle  $\epsilon_r'(\omega)$  de la fonction diélectrique peut être obtenue à partir de la partie imaginaire  $\epsilon_r''(\omega)$  en utilisant la relation Kramers-Kronig l'équation(2.III). La connaissance de la partie réelle et la partie imaginaire permet de calculer les autres fonctions optiques telles que la réflectivité, la conductivité optique, l'indice et le coefficient de réfraction. Les propriétés optiques ont été montrées pour une plage d'énergie de 0 à 5 eV pour montrer le comportement optique du matériau dans le spectre de la lumière visible et illustrer la limite de l'anisotropie des propriétés optiques du matériau. L'évolution de la partie imaginaire (absorption) de la fonction diélectrique est indiquée dans la Figure III.4 (b). La principale caractéristique de la partie absorbante est le grand pic, les pics de  $\epsilon_2^{xx}$  et  $\epsilon_2^{zz}$  correspondent aux transitions optiques de la bande de valence à la bande de conduction et sont en accord avec les autres résultats théoriques. Les valeurs maximales de pic pour  $\epsilon_2^{xx}$  et  $\epsilon_2^{zz}$  sont respectivement autour de 0.8 et 0.9 eV. Notez qu'un seul pic ne correspond pas à une seule transition inter-bande car plusieurs transitions directes ou indirectes peuvent être trouvées avec une énergie correspondant au même sommet. L'évolution de la partie réelle de la fonction diélectrique est indiquée dans la Figure III.4 (a). Les composants  $\epsilon_1^{xx}$  et  $\epsilon_1^{zz}$  commencent à augmenter jusqu'à ce qu'ils atteignent 0.4 eV. Ensuite, ils commencent à diminuer jusqu'à ce qu'ils annulent vers 4 eV.



**Figure III.4 :** Partie réelle et partie imaginaire de la constante d'électrique du  $w$  - GaN massif.

- **La conductivité optique:**

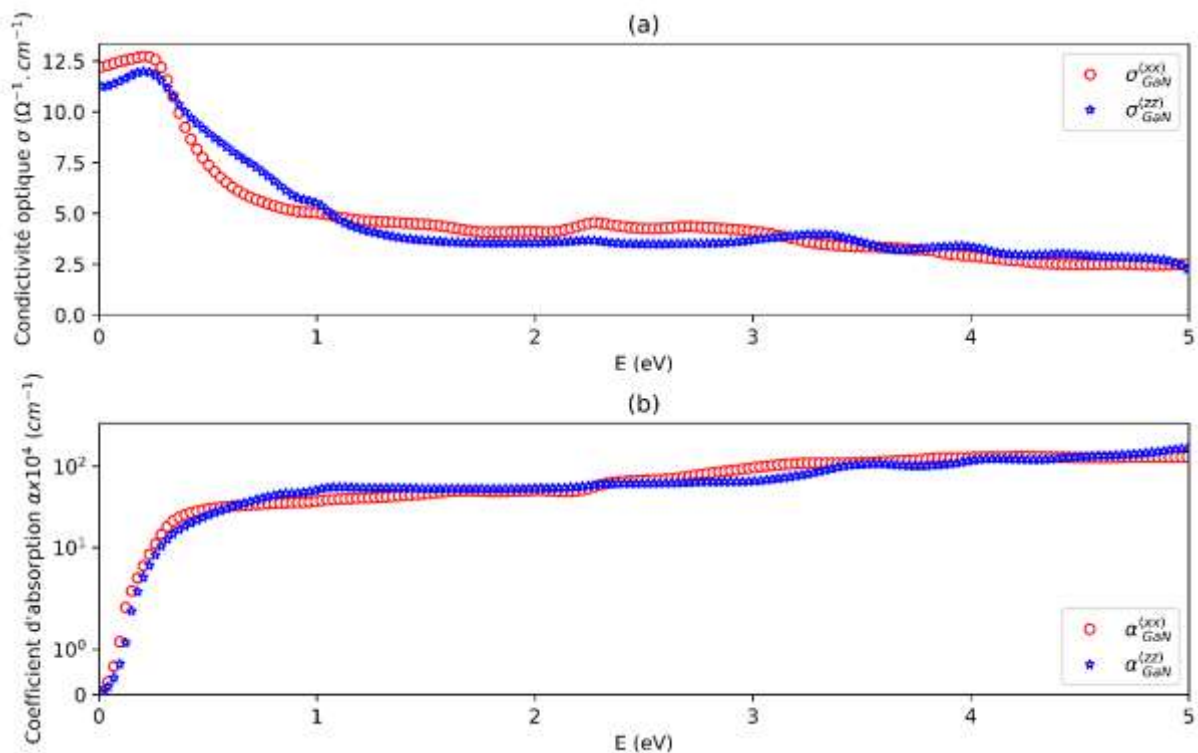
Les états occupés sont excités envers les États inoccupés au-dessus du niveau de Fermi par l'absorption des photons. Cette transition inter-bande est appelée " conduction optique " et l'absorption de photons est appelée " absorption inter-bande ". Le terme " conduction optique " signifie la conduction électrique en présence du champ électrique inclus dans la lumière. La variation de la conductivité optique de l'équation(8.III) est présente sur la **Figure III.5 (a)**, elle démarre à une énergie d'environ 3.0 eV pour les directions(xx) et(zz), ces valeurs représentent les écarts d'énergie optique. La conductivité commence à augmenter et arrive au maximum à 0.4 et 0.5 eV pour les directions (xx) et (zz) respectivement.

- **Le Coefficient d'absorption:**

Le coefficient d'absorption inter-bande ( $\alpha$ ) caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide. Il détermine à quel point la lumière, d'une longueur d'onde particulière, peut pénétrer un matériau avant qu'elle ne soit absorbée. Dans un matériau avec un coefficient d'absorption faible, la lumière n'est que faiblement absorbée et, si le matériau est suffisamment mince, il semble transparent pour cette longueur d'onde. Le coefficient



d'absorption dépend du matériau et de la longueur d'onde de la lumière absorbée voir l'équation(7.III). L'évolution du coefficient d'absorption est représentée sur **Figure III.5 (b)**. Depuis la figure, nous remarquons que l'absorption commence à partir des énergies 0.0 eV pour les direction (xx) et (zz). L'absorption commence à augmenter jusqu'à atteindre le maximum pour les énergies 5.0 eV. Nous notons qu'une absorption maximale correspond à une conduction maximale et à une dispersion minimale, c'est-à-dire à une valeur minimale de  $\epsilon_1$ .



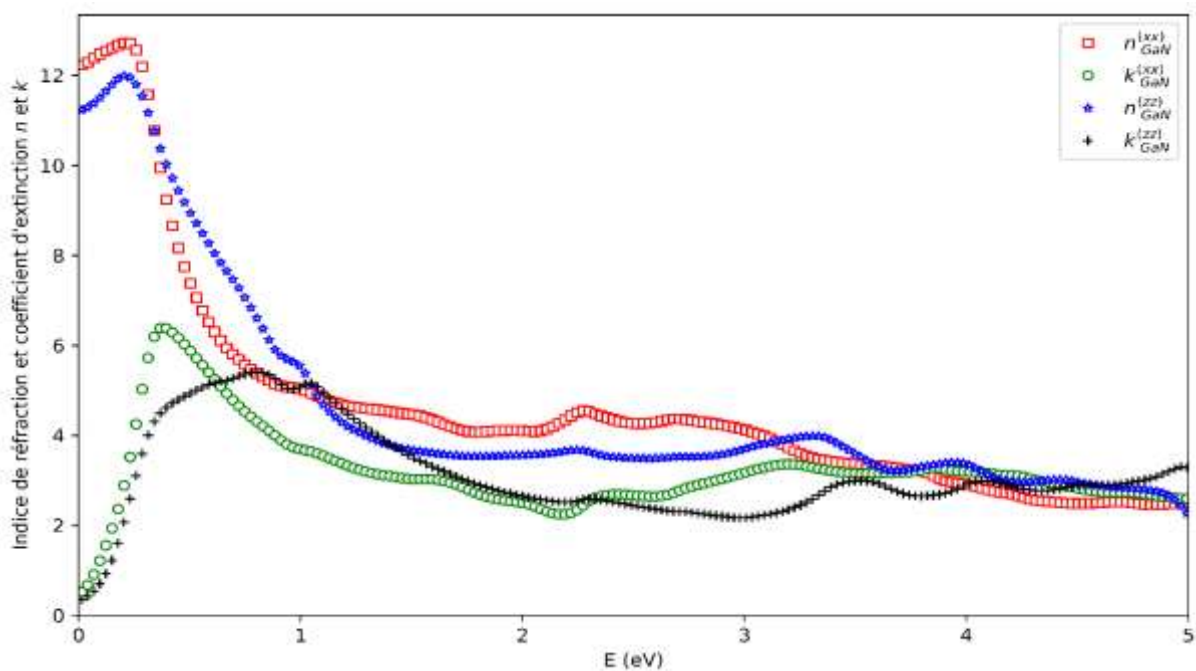
**Figure III.5 :** (a) Conductivité optique calculée, (b) Coefficient d'absorption du  $w - GaN$ .

- **Les constantes optiques n et k:**

La réfraction provoque la propagation des ondes lumineuses avec une vitesse plus petite que celle dans un espace libre. La réduction de la vitesse entraîne la flexion des rayons lumineux aux interfaces décrites par la loi de réfraction de Snell. La réfraction, en soi, n'affecte pas l'intensité de la lumière lors de sa propagation. La propagation d'un faisceau lumineux à travers un milieu translucide est décrite par l'indice de réfraction  $n$ . Ce dernier est défini par la relation entre la vitesse de la lumière dans l'espace libre  $c$  et que dans le milieu  $v$  selon la relation:

$$n = \frac{c}{v} \dots \dots (11.III)$$

L'indice de réfraction ( $n$ ) dépend de la fréquence du faisceau lumineux. Cet effet s'appelle dispersion.  $n(\omega)$  est calculé par l'équation(5.III). Le coefficient d'extinction ( $k$ ) représente la perte d'énergie (due à l'absorption et la diffusion) du support dans la magnitude de l'indice de réfraction complexe qui caractérise tout support. Donc, il est décrite par l'équation(6.III). L'évolution de  $n$  et  $k$  est indiquée dans la **Figure III.6**. les valeurs statiques de l'indice de réfraction sont de 3.65 pour la direction ( $xx$ ) et 4.03 pour les directions ( $zz$ ); Ensuite, il commence à augmenter jusqu'à atteindre son maximum à 2.46 eV pour la direction ( $xx$ ) et à 2.29 eV pour les directions ( $zz$ ). L'indice de réfraction commence à diminuer au minimum. Au minimum, le phénomène de réfraction disparaît depuis que l'indice de réfraction devient presque égal à 1 et le matériau se comporte comme un espace libre. À partir de ce minimum, la variation de l'indice de réfraction est petite et la dispersion est donc très faible. Nous notons que le phénomène de dispersion est très important dans la région du spectre visible. L'évolution du coefficient d'extinction ou d'atténuation  $K$  est présenté dans la **Figure III.6**, il représente le phénomène d'absorption dans l'indice de réfraction complexe et est directement lié au coefficient d'absorption. Le coefficient d'extinction ne commence donc à augmenter d'un seuil qui représente l'écart optique. Ce seuil est égal à 1.29 eV pour la direction ( $xx$ ) et 1.12 eV pour la direction( $zz$ ). Il commence à augmenter pour atteindre un maximum aux énergies 4.34 et 3.49 eV.

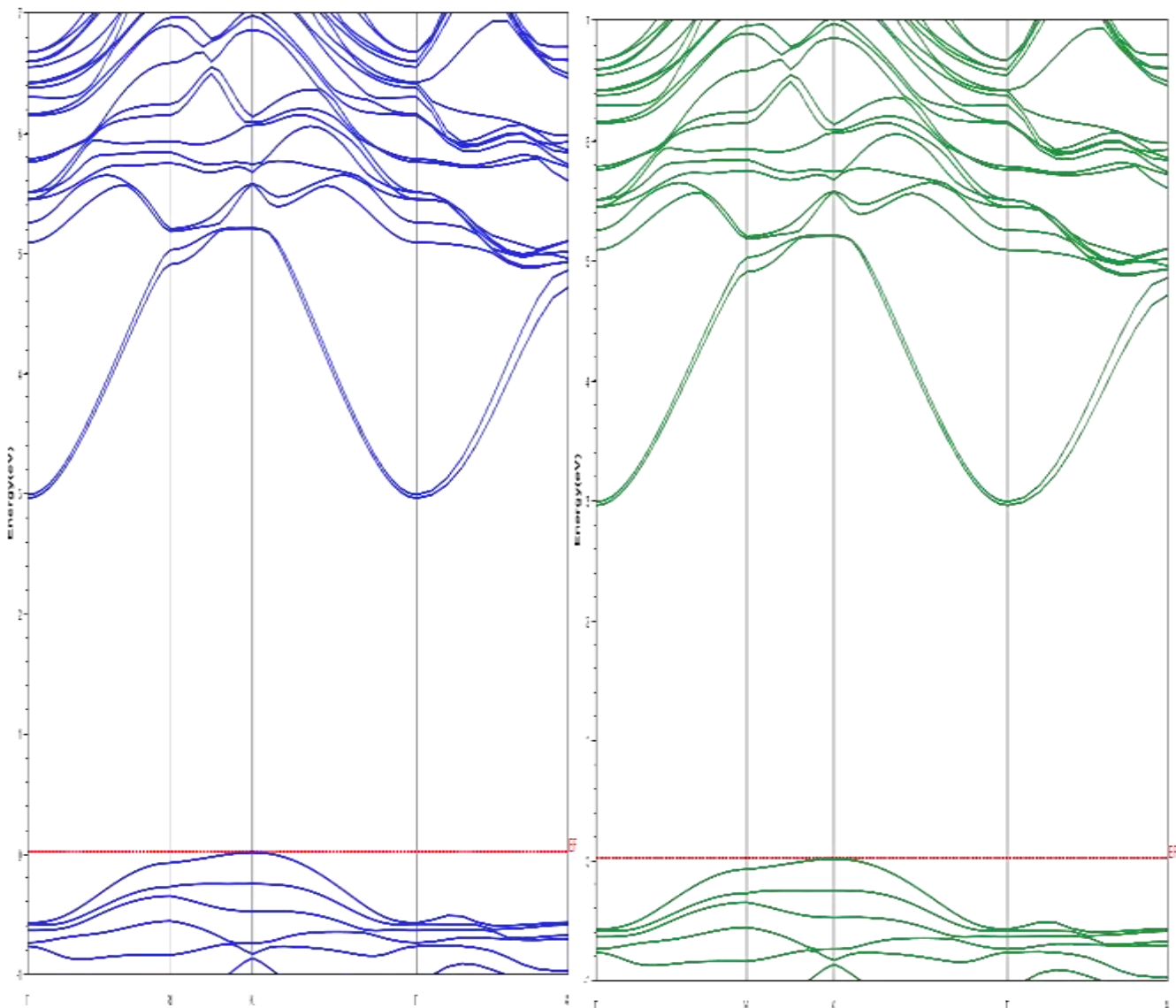


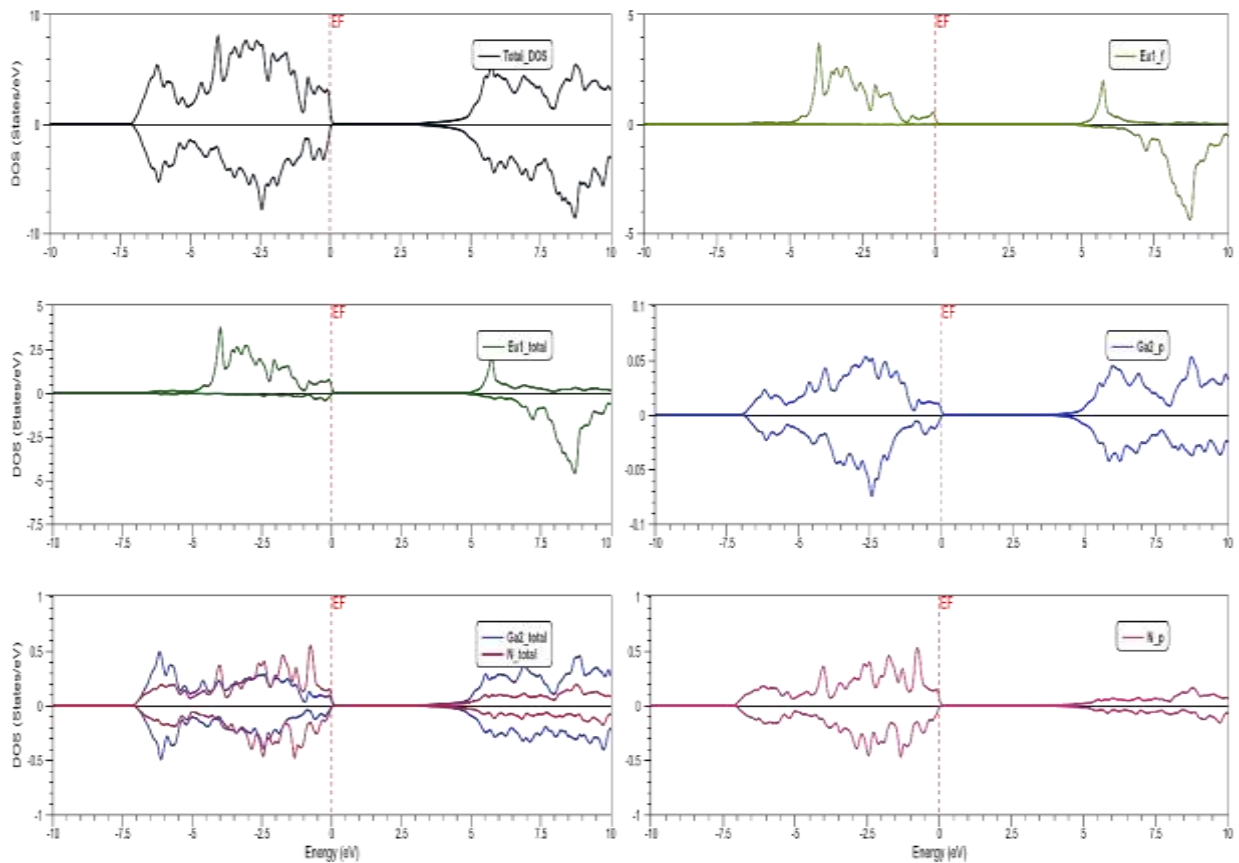
**Figure III.6 :** Indice de réfraction et coefficient d'extinction du  $w$  -  $GaN$ .

### III. 4- Nitrure de Gallium dopé au Samarium Sm:GaN

#### III. 4-1- Propriétés électronique:

La structure de bande électronique de  $Sm_{0,125}Ga_{0,875}N$  est présentée sur la **Figure III.7** le *MBV* est situé au pont point *K* et le *MBC* au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin ce qui signifie que nous avons une bande interdite indirecte à 3,04 eV sous l'approche *LSDAU* et l'effet de couplage de spin orbite est en bon accord avec Filhol et al et en contraste avec Lantri et al et Lazreg et al Par conséquent,  $Sm_{0,125}Ga_{0,875}N$  est un semi-conducteur. La densité d'état totale et partielle des états est présentée sur la **Figure III.7** prouve qu'il s'agit d'un semi-conducteur avec un intervalle de bande, l'état *4f* de *Sm* dominant, tandis que l'état *4p* et l'état de *Ga* se chevauchent avec l'état *5p* et l'état de *N* dans la bande de valence, d'autre part les états *4p*, *5p* et *4f* se chevauchant dans la bande de conduction.



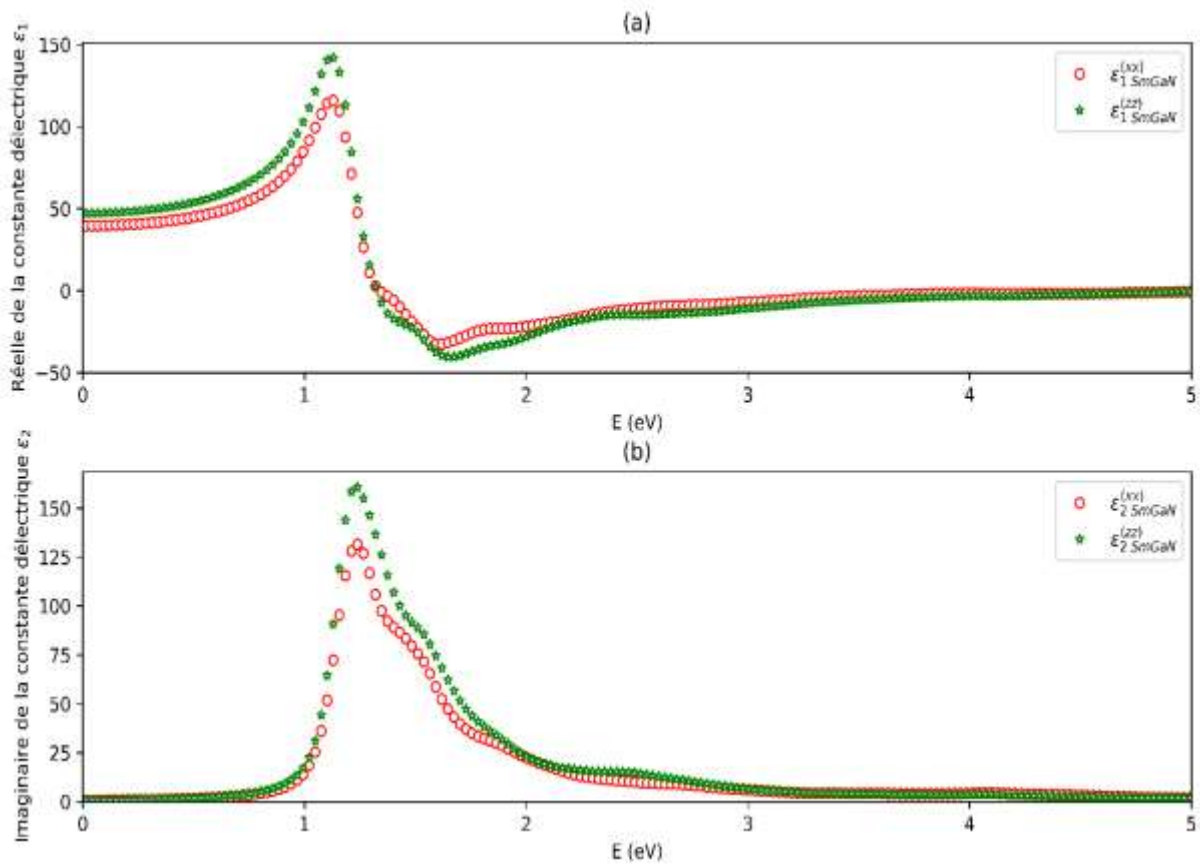


**Figure III.7** : Structure de bande densité d'état de  $Sm_{0,125}Ga_{0,875}N$  dans l'approximation LSDAU + mBj + so

### III. 4-2- Propriétés optique:

- **La fonction diélectrique complexe:**

l'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est représentée sur la **Figure III.8 (b)**. Les pics de  $\epsilon_1^{xx}$ ,  $\epsilon_1^{zz}$  correspondent aux transitions optiques de la bande de valence à la bande de conduction. Les valeurs maximales des pics pour  $\epsilon_2^{xx}$ ,  $\epsilon_2^{zz}$  sont respectivement d'environ 1,4 et 1,5 eV. L'évolution de la partie réelle  $\epsilon_1^{xx}$  et  $\epsilon_1^{zz}$  montrée à la **Figure III.8 (a)** commencent à augmenter jusqu'à atteindre des pics autour de 1,1 et 1,2 eV respectivement. Ensuite, il est réduit lors de l'enregistrement autour de 1,4 et 1,5 eV en série, puis commence à augmenter jusqu'à ce qu'il devienne constant. Les états occupés sont excités vers les états inoccupés au-dessus du niveau de fermi par l'absorption de photons.



**Figure III.8:** Partie réelle et partie imaginaire de la constante diélectrique du Sm:GaN.

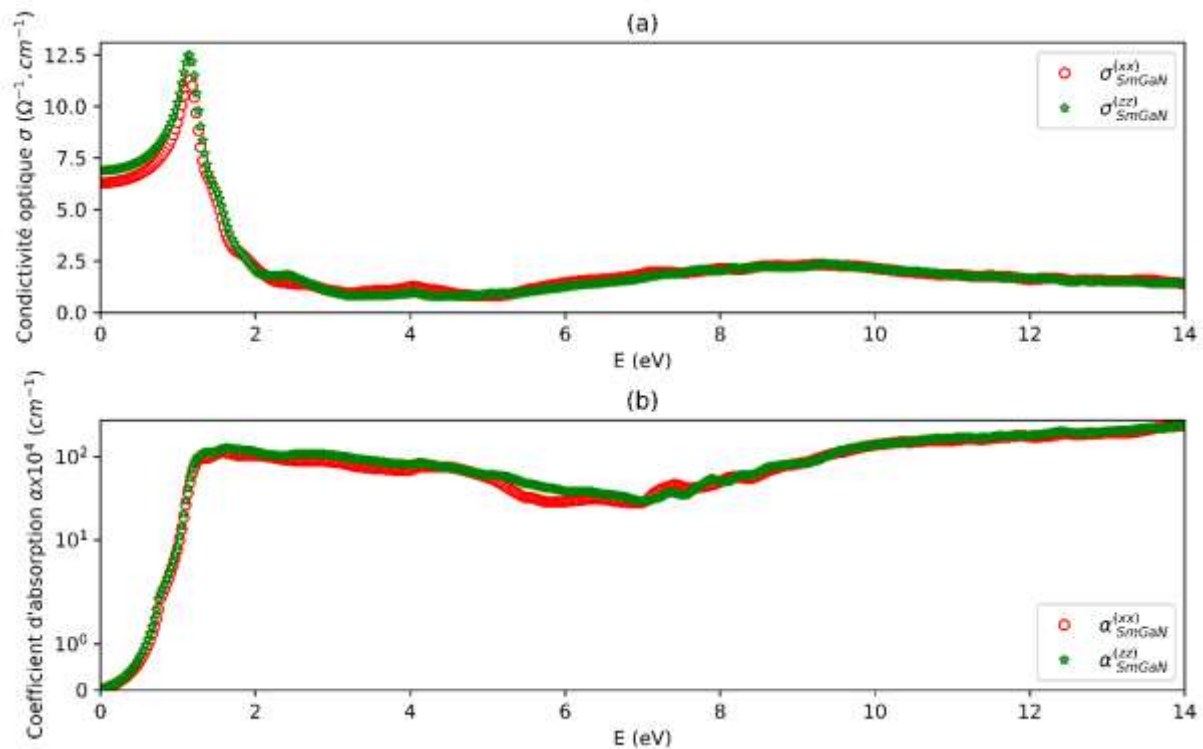
• **La conductivité optique:**

la variation de la conductivité optique est représentée sur la **Figure III.9** (a), la conduction optique part de l'énergie d'environ 1,0 eV pour les directions (xx) et (zz). Ces valeurs représentent les écarts d'énergie optique. La conduction optique commence à augmenter et arrive au maximum à 12 eV et 12,5 eV pour les directions (xx) et (zz) respectivement. Le coefficient d'absorption inter-bandes caractérise l'énergie absorbée par le matériau. Il détermine dans quelle mesure la lumière, d'une longueur d'onde particulière, peut pénétrer dans un matériau avant qu'elle ne soit absorbée. Le coefficient d'absorption dépend du matériau et également de la longueur d'onde de la lumière absorbée. Il peut être calculé via la fonction diélectrique par la relation suivante:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{-\frac{Re\epsilon(\omega)|\epsilon(\omega)|}{2}} \dots \dots \dots (11. III)$$

- **Le coefficient d'absorption:**

L'évolution du coefficient d'absorption est représentée sur la **Figure III.9** (b). Il est pertinent de mentionner que l'arête d'absorption fondamentale se produit à environ 1 eV. On remarque que l'absorption commence à partir de l'énergie 1,1 et 1,2 eV pour les

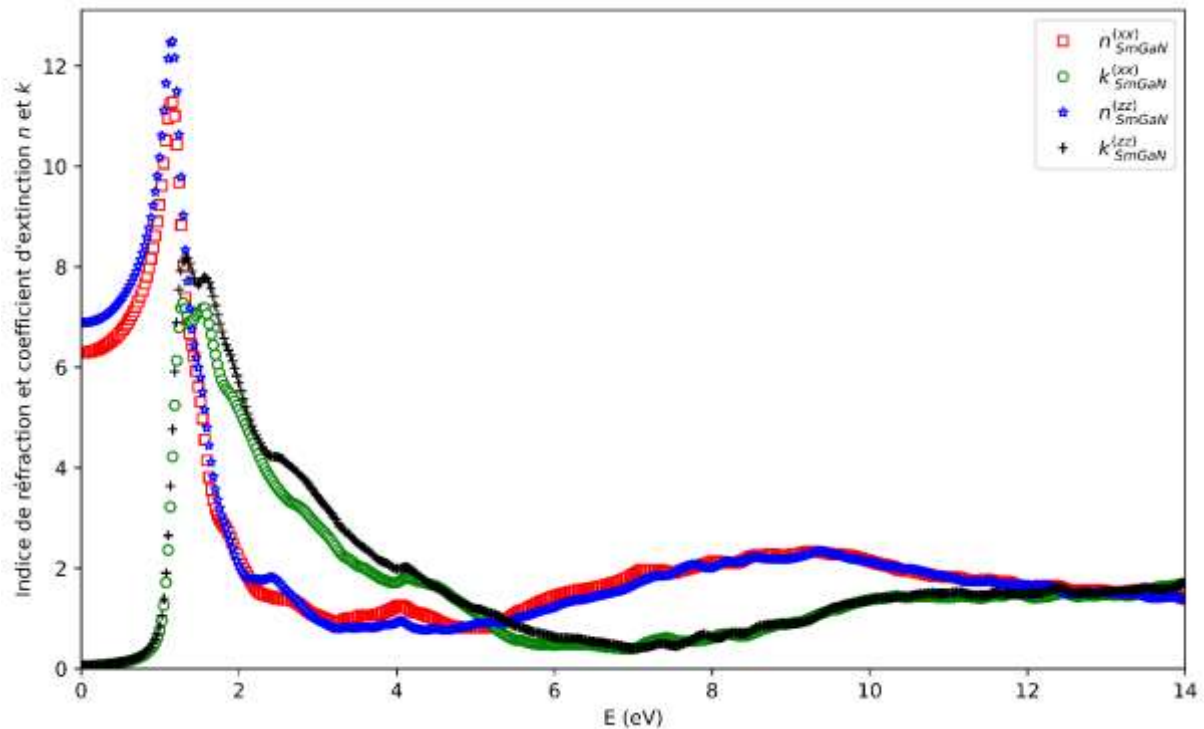


directions ( $xx$ ) et ( $zz$ ), respectivement.

**Figure III.9:** (a) Conductivité optique calculée, (b) Coefficient d'absorption du SmGaN.

- **Les constantes optiques  $n$  et  $k$ :**

L'indice de réfraction ( $n$ ) représente la dispersion du matériau et le coefficient d'extinction ( $k$ ) représente la perte d'énergie du milieu. L'évolution de  $n$  et  $k$  est représentée sur la **Figure III.10**. Les valeurs statiques de  $n$  sont de 6,4 et 7 ils commencent à augmenter jusqu'à atteindre un maximum de 11,5 et 12,5 pour les directions ( $xx$ ) et ( $zz$ ). Le coefficient d'extinction commence donc à augmenter à partir d'un seuil égal à 1,5 eV pour les directions ( $xx$ ) et ( $zz$ ).



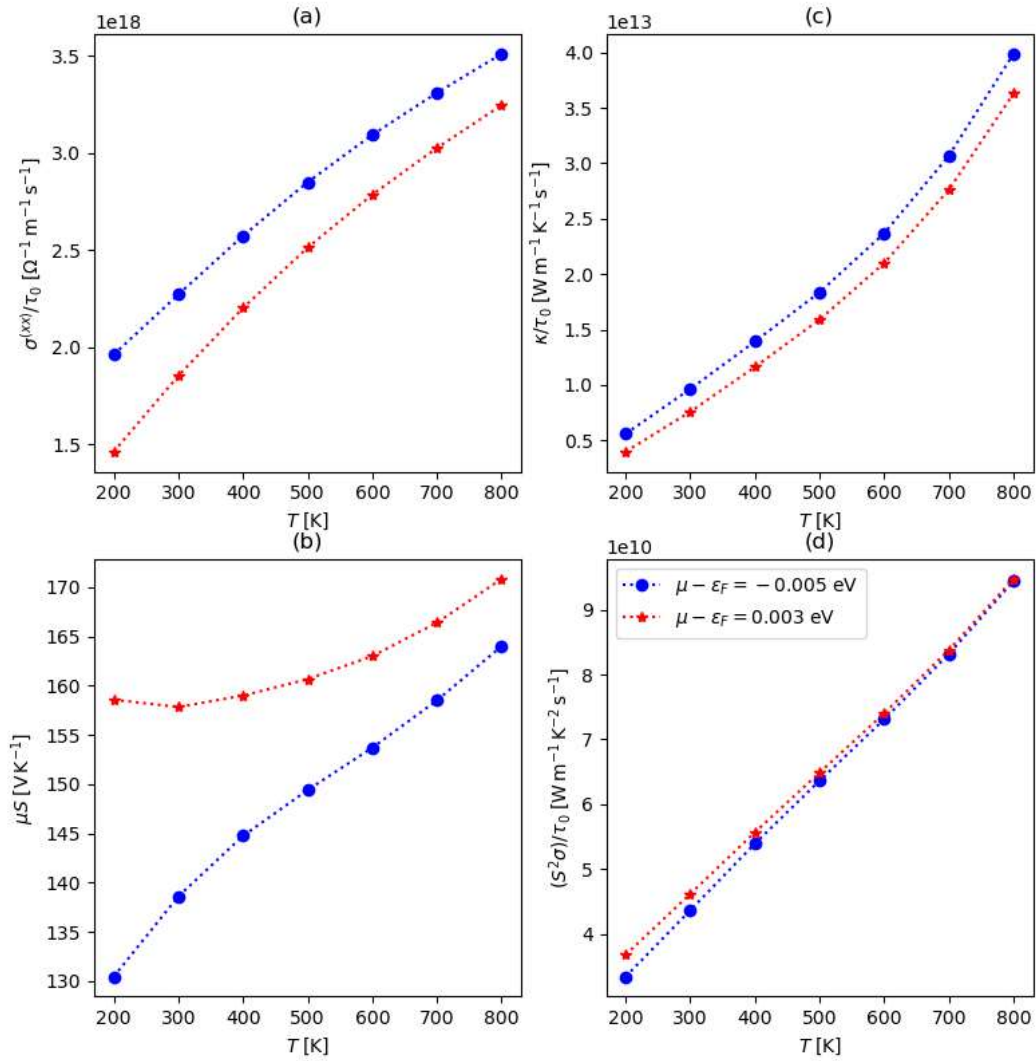
**Figure III.10:** Indice de réfraction et coefficient d'extinction du *SmGaN*.

### III. 4-3- Propriétés transport:

La conductivité électrique en fonction du potentiel chimique à des températures constantes (200 – 800)K comme le montre la **Figure III.11 (a)**, nous remarquons que la conductivité électronique augmente lentement dans la gamme 200-800 K. La conductivité électrique donne une valeur supérieure à  $3,4 \times 10^{18}(\Omega\text{ms})^{-1}$  et  $3,2 \times 10^{18}(\Omega\text{ms})^{-1}$  pour n et p respectivement. la **Figure III.11 (b)** montre le coefficient de Seebeck (S) calculé de la plage de températures 200 à 800 K. dans la région de type n et p, S donne une valeur élevée à  $171,45 \mu\text{V}/\text{K}$  et  $162,05 \mu\text{V}/\text{K}$ , avec une faible diminution des valeurs extrêmes du coefficient Seebeck pour le type n et p.

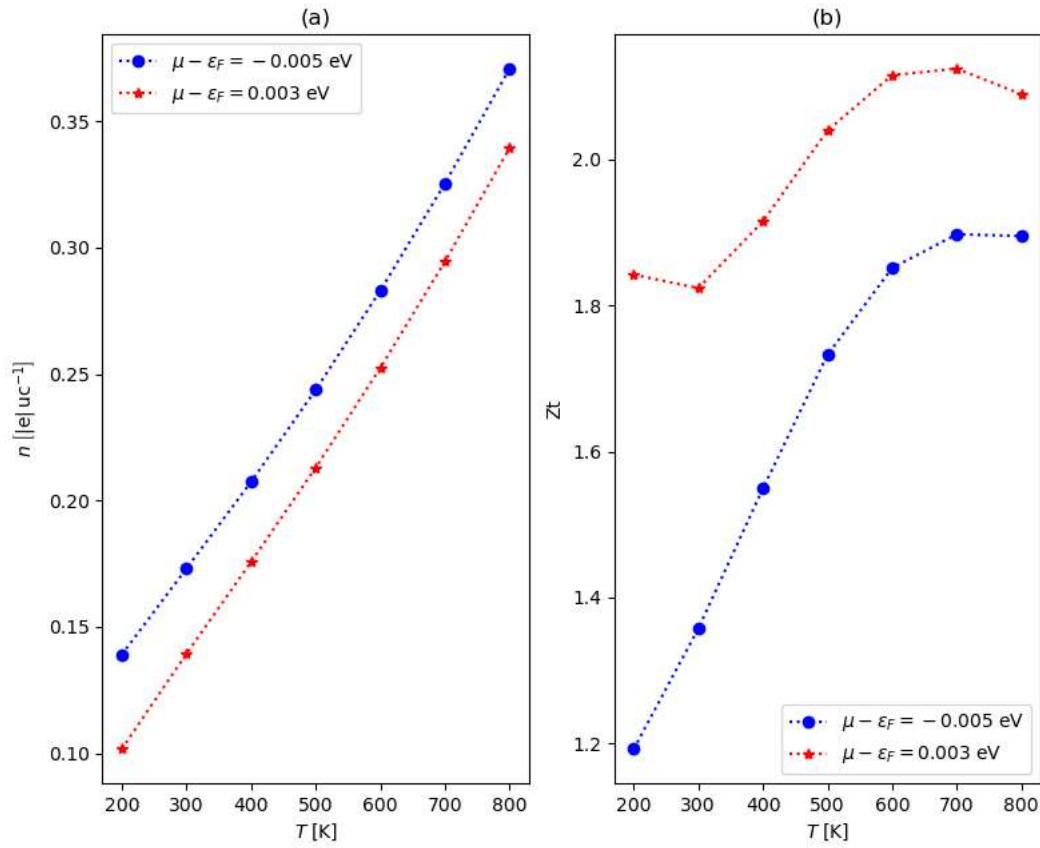
La conductivité thermique électronique ( $k$ ) peut être estimée pour la conductivité électrique, sur la **Figure III.11 (c)**, indique la conductivité thermique électronique en fonction du potentiel chimique, il est clair que  $k$  augmente avec la température décroissante.

Le facteur de puissance (FP) calculé en fonction du potentiel chimique à températures constantes comme indique la **Figure III.11 (b)**. Le  $\text{Sm}_{0,125}\text{Ga}_{0,875}\text{N}$  affichent la valeur de FP le plus élevée  $9 \times 10^{10} \frac{\text{W}}{\text{m}} \text{K}^2\text{s}$  à 800 K et 2 eV. FP est une grandeur clé pour mesurer les propriétés de transport.



**Figure III.11:** Dépendance à la température de (a) la conductivité électrique, (b) le coefficient de Seebeck, (c) la conductivité thermique, et (d) le power factor de  $Sm_{0.125}Ga_{0.875}N$





**Figure III.12:** Dépendance à la température du (a) Nombre de transporteurs, et (b) la figure merit  $Zt$  de  $\text{Sm}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$ .

### III. 4-4- Propriétés magnétiques:

Dans le **tableau III.4** on donne les valeurs du moment magnétique du  $\text{Sm}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$ . D'après ce tableau on remarque que la plupart partie de ces moments magnétiques est fortement trouvée dans les sites des terres rares avec une faible contribution des sites interstitiels.

	LSDA	mBj	LSDAU	mBj + LSDAU + So
Ion Magnétique	5.6532	5.6554	5.7873	5.77737
Magnétique Total ( $\mu_B$ )	5.658069	5.66027	5.79217	5.78224

**tableau III.4:** Les valeurs des moments magnétique du  $\text{Sm}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$ .

**III. 5- Conclusion:**

Il s'agissait d'une étude Outlook des propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques du  $\mathbf{Sm}_{0,125}\mathbf{Ga}_{0,875}\mathbf{N}$ , en utilisant la méthode FP-LAPW. L'approximation GGA + U a été utilisée afin d'étudier le comportement  $\mathbf{Sm}_{0,125}\mathbf{Ga}_{0,875}\mathbf{N}$ . Le gap d'énergie calculée théoriquement et trouvée indirect à 3.041 eV sous l'effet de couplage spin orbite qui montre le caractère de semi-conducteur. L'approximation GGA + U a également été utilisée pour l'étude sur les propriétés optiques qui sont présentées dans les résultats pour les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique et plus de constantes optiques.

## Références

- [1] Andrew J Steckl and John M Zavada. “Photonic applications of rare-earth-doped materials”. In: MRS Bulletin 24.9 (1999), pp. 16–20.
- [2] AJ Steckl et al. “Blue emission from Tm-doped GaN electroluminescent devices”. In: Applied physics letters 75.15 (1999), pp. 2184–2186.
- [3] Gernot S Pomrenke, Paul B Klein, and Dietrich W Langer. Rare earth doped semiconductors. The Society, 1993.
- [4] Salvatore Coffa, Albert Polman, and Robert N Schwartz. “Rare earth doped semiconductors II”. In: Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 422. 1996.
- [5] John M Zavada. “Rare earth doped semiconductors III”. In: Mater. Sci. Eng., B 81 (2001).
- [6] DS Lee et al. “Optimum Er concentration for in situ doped GaN visible and infrared luminescence”. In: *Applied Physics Letters* 79.6 (2001), pp. 719–721.
- [7] Zhiqiang Li et al. “Growth of Eu-doped GaN by gas source molecular beam epitaxy and its optical properties”. In: *Journal of crystal growth* 240.3-4 (2002), pp. 382–388.
- [8] P Larson et al. “Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+ U approach: importance of allowing 4 f orbitals to break the cubic crystal symmetry”. In: Physical Review B 75.4 (2007), p. 045114.
- [9] Georg KH Madsen, Jesús Carrete, and Matthieu J Verstraete. “BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients”. In: Computer Physics Communications 231 (2018), pp. 140–145.
- [10] PN Favennec and H L’Haridon. “M. Salvi, D. Moutonnet and Y. Le Guillou”. In: Electron. Lett 25 (1989), p. 719.
- [11] DS Lee and AJ Steckl. “Enhanced blue and green emission in rare-earth-doped GaN electroluminescent devices by optical photopumping”. In: Applied physics letters 81.13 (2002), pp. 2331–2333.
- [12] DS Lee and AJ Steckl. “Selective enhancement of blue electroluminescence from GaN:Tm”. In: Applied physics letters 82.1 (2003), pp. 55–57.
- [13] AJ Steckl and R Birkhahn. “Visible emission from Er-doped GaN grown by solid source molecular beam epitaxy”. In: Applied Physics Letters 73.12 (1998), pp. 1700–1702.
- [14] LC Chao et al. “Rare earth focused ion beam implantation utilizing Er and Pr liquid alloy ion sources”. In: Journal of Vacuum Science & Technology B:

Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena 17.6 (1999), pp. 2791–2794.

[15] T Monteiro et al. “Photoluminescence and lattice location of Eu and Pr implanted GaN samples”.In: Physica B: Condensed Matter 308 (2001), pp. 22–25.

# *Conclusion générale*

### Conclusion générale

**N**ous avons appliqué la méthode des ondes planes linéairement augmentées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier les propriétés physiques et plus particulièrement les propriétés électroniques, optique, transport, et magnétiques du composé GaN:TR, (TR = Sm) dans la structure wurtzite. Le dopage par ion de terres rare, est fait par un super cellule de 32 atomes, dans laquelle un atome de Galium a été substitué par un atome de terre rare (Sm) (soit un dopage de 6.25 %). Pour le terres rare TR-N, GaN:TR (TR = Sm), les propriétés structurales ont montré une dépendance du paramètre du réseau (une diminution) et du module de compressibilité (une augmentation), avec le nombre atomique de terres rare. La super cellule possède un moment magnétique total égal à  $5,658069 \mu_B$  pour le Samarium (Sm).

Les propriétés électroniques sont obtenues par la GGA pour le GaN, et par la GGA+U pour les matériaux SmGaN, qui donne une meilleure topographie de la structure de bande. La nature du gap fondamental est indirecte pour *TR-N* (le sommet de la bande de valence est localisé en *M* et, le bas de la bande de conduction en  $\Gamma$ ) et direct pour le *GaN*

Pour tous les matériaux étudiés (GaN, GaN : TR). Le caractère semi-conducteur est observé, ceci implique que ces matériaux pourraient être intéressants pour des applications en spintronique.

# *Résumé*

### Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier théoriquement les propriétés électroniques, optiques, magnétiques et de transport du nitrure de gallium (GaN) et du nitrure de gallium dopé, au moyen d'un des ions de terres rares (TR:Sm) dans la structure hexagonale en utilisant le méthode d'onde plane croissante linéairement et plein potentiel (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonction de densité (DFT) à l'aide du programme WIEN2k.

L'approximation (GGA) a été utilisée pour le composé (GaN), tandis que l'approximation (LSDA+U) a été utilisée pour le composé SmGaN, ce qui a corrigé l'écart très proche des valeurs expérimentales en poussant les mâchoires 4f occupées dans la valence bande et les mâchoires 4f inoccupées vers la bande de conduction. La plupart des résultats obtenus étaient en accord avec les données théoriques et expérimentales.

**Les mots clés:** Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)- métal de terre rare *Sm*- programme WIEN2k - FP-LAPW.

### Abstract:

The objective of this work is to theoretically study the electronic, optical, magnetic and transport properties of gallium nitride (GaN) and doped gallium nitride, by means of one of the rare earth metal ions (TR:Sm) in the hexagonal structure using the linearly increasing plane wave method and full potential (FP- LAPW) in the framework of Density Function Theory (DFT) using WIEN2k program.

The (GGA) approximation was used for the (GaN) compound, while the (LSDA+U) approximation was used for the SmGaN compound, which corrected the gap very close to the experimental values by pushing the occupied 4f jaws in the valence band and the unoccupied 4f jaws towards the conduction band. Most of the obtained results were in agreement with the theoretical and experimental data.

**Keywords:** Density Functional Theory (DFT)- rare earth metal *Sm* -WIEN2k program-

FP-LAPW



### الملخص:

الهدف من هذه العمل هو دراسة نظرية للخصائص الإلكترونية، الضوئية، المغناطيسية وخصائص النقل لنتريد الغاليوم ( $GaN$ ) ونتريد الغاليوم المنشط، بواسطة أيون من أيونات معادن الأرض النادرة ( $TR:Sm$ ) في الهيكل السداسي باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل ( $FP-LAPW$ ) في إطار نظرية دالية الكثافة ( $DFT$ ) باستعمال برنامج  $WIEN2k$ .

تم استعمال تقريب ( $GGA$ ) بالنسبة لمركب ( $GaN$ ) بينما استعمال تقريب ( $LSDA+U$ ) للمركب  $SmGaN$  التي صحت الفجوة بشكل قريب جدا من القيم التجريبية عن طريق دفع الافكاك  $4f$  المشغولة في شريط التكافؤ والأفكاك  $4f$  الغير مشغولة باتجاه نطاق التوصيل. معظم النتائج المتحصل عليها كانت تتفق مع البيانات النظرية والتجريبية.

**الكلمات المفتاحية:** نظرية دالة الكثافة -معادن الأرض النادرة  $Sm$ -برنامج  $WIEN2k$ -

- $FP-LAPW$