

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par: BENOSMAN FEDL ALLAH

Spécialité : Sciences physiques.
Option : Science et génie des matériaux,

Intitulée

*Etude de premier-principe de la structure
électronique et du magnétisme dans le ZnO dopé par
les ions terres rares.*

Soutenu le 15/12/2015 devant le jury :

M ^f	Bouhafs Bachir	Prof. (Université de Sidi Bel-Abbès)	Président
M ^{me}	Dridi Zoulikha	Prof. (Université de Sidi Bel-Abbès)	Encadreur
M ^f	Ferhat Mohamed	Prof. (Université des sciences et de la technologie USTO, Oran)	Examineur
M ^f	Samir Bentata	Prof. (Université de Mostaganem)	Examineur

2014-2015

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes frères et à mes sœurs

A tous les membres de ma famille

Je dédie ce mémoire

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de modélisation en science des matériaux «LMSSM» à l'université de Sidi Bel Abbès, sous la direction du Professeur Z. Dridi à l'université de SBA.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude et mes sincères reconnaissances à M^{me} Z. Dridi pour les encouragements et l'aide qu'elle m'a apporté tout au long de ce travail.

Je tiens également à remercier le Professeur B. Bouhafs le directeur du laboratoire «LMSSM», de m'avoir accueilli dans son laboratoire et qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury ainsi que pour son aide et ses conseils précieux qui n'ont cessé de nous diriger tout au long de ce travail.

Je remercie le Professeur M. Ferhat de l'université des sciences et de la technologie d'Oran (USTO) qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche. Je tiens à exprimer également ma gratitude au Professeur S. Bentata de l'université de Mostaganem, d'avoir voulu s'intéresser à ce travail et participer au jury.

Que tous mes collègues trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour le soutien moral et l'aide qu'ils m'ont apporté.

Sommaire

Chapitre I : Introduction	1
Références.....	5
Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de densité	8
II.1 Introduction	8
II.1.1 L'hamiltonien générale du système cristallin.....	8
II.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer	9
II.1.3 L'approximation de Hartree	9
II.1.4 L'approximation de Hartree-Fock	10
II.2 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	10
II.2.1 Formalisme	10
II.2.2 L'approximation de la densité locale (LDA)	11
II.3 LDA+U	12
II.4 Résolution des équations de Khon et Sham à une particule	14
Références.....	16
Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total	18
III.1 Introduction à la méthode LAPW	18
III.1.1 La méthode des ondes planes augmentées	18
III.1.2 Les fonctions de base de la méthode LAPW	20
III.1.3 Le rôle de la linéarisation des énergies	21
III.2 Représentation de la densité de charge et du potentiel	22
III.2.1 Construction des étoiles	22
III.2.2 Le Développement en harmoniques du réseau	24
III.3 Détermination des potentiels	26
III.3.1 Le potentiel Coulombien	26
III.4 Le potentiel d'échange et de corrélation	31
III.5 Synthèse des fonctions de base	31

III.5.1 Construction des fonctions radiales	31
III.5.2 Fonctions radiales relativistes	32
III.5.3 Les a_{lm} et b_{lm}	34
III.6 Synthèse de l'Hamiltonien et des matrices de chevauchement	36
III.7. Détermination de la densité de charge	36
III.7.1 La Densité interstitielle	37
III.7.2 La Densité sphérique	37
III.8 Le code WIEN2k	39
Références.....	42
Chapitre IV : Résultats et interprétation	43
IV-1.1 Détails de calcul	43
IV.1.2 Optimisation structurale	44
IV-2. Les binaires	46
IV-2.1. Les propriétés structurales	46
IV-2.2 Les propriétés électroniques	49
IV-2.3 Stabilité magnétique	58
IV-3. Les ternaires	60
IV-3.1. Les propriétés structurales	60
IV-3.2 Les propriétés électroniques	60
IV-3.2.1 Structure de bandes et densités d'états	60
IV-3.2.2 Les états 4f-RE	71
IV-3.3 Origine du ferromagnétisme	74
IV-3.3.1 Etats neutre	74
IV-3.3.1 Dopage par les électrons et les trous	75
IV-3.3.1 Dopage par les défauts	75
Références.....	78
Conclusion	81

Liste des Figures

II.1 : Le Cycle auto-cohérent de la densité fonctionnelle (DFT)	15
III.1: Représentation de la cellule unité de la Méthode APW	19
III.2 : Construction des étoiles	24
III.3 : Détermination des harmoniques du réseau	25
III.4 : La résolution de l'équation de Poisson en utilisant l'approche du pseudo-charge	28
III.5 : Détermination du potentiel d'échange et de corrélation	30
III.6 : Détermination des harmoniques du réseau pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à l'intérieur des sphères	30
III.7 Calcul de la densité de charge interstitielle	38
III.8 La détermination de la densité de charge de la sphère	38
III.9 : L'organigramme du code WIEN2K	41
IV.1 : Structures cristallines (a) wurtzite et (b) super-cellule (2×2×2) WZ.	45
IV.2 : Variation des paramètres du réseau a et c des REO en fonction de numéro atomique Z de la terre rare.	47
IV.3 : Variation du module de compressibilité B des REO en fonction du numéro atomique Z de la terre rare.	47
IV.4: Structures de bandes du ZnO, EuO, GdO et TbO dans la phase ferromagnétique, par rapport au niveau de Fermi. Les spins majoritaires (en trait continue), les spins minoritaires (en trait discontinu).....	51
IV.5: Structures de bandes du DyO, HoO, ErO et TmO dans la phase ferromagnétique, par rapport au niveau de Fermi. Les spins majoritaires (en trait continue), les spins minoritaires (en trait discontinu).....	52
IV.6: Densités d'états totale et partielle du ZnO et EuO, relative au niveau de Fermi.....	54
IV.7: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé de GdO et TbO, relative au niveau de Fermi	55
IV.8: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du DyO et HoO, relative au niveau de Fermi.	56

IV.9: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du ErO et TmO, relative au niveau de Fermi.....	57
IV.13: Structure de bandes du ZnO pure et structure de bandes à spin polarisé du $\text{Eu}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ dans la phase ferromagnétique, par rapport au niveau de Fermi.....	62
IV.14: Structures de bandes à spin polarisé du $\text{Gd}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et $\text{Tb}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ dans la phase ferromagnétique, par rapport au niveau de Fermi.....	63
IV.15: Structures de bandes à spin polarisé du $\text{Dy}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et $\text{Ho}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ dans la phase ferromagnétique, par rapport au niveau de Fermi.....	64
IV.16: Structures de bandes à spin polarisé du $\text{Er}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et $\text{Tm}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ dans la phase ferromagnétique, par rapport au niveau de Fermi.	65
IV.17: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du $\text{Eu}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et $\text{Gd}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$, relative au niveau de Fermi.....	67
IV.18: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du $\text{Tb}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et $\text{Dy}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$, relative au niveau de Fermi.....	68
IV.19: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du $\text{Ho}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et $\text{Er}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$, relative au niveau de Fermi.....	69
IV.20: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du $\text{Tm}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$, relative au niveau de Fermi.	70
IV.21: Représentation des niveaux énergétiques des états 4f-RE occupé (en symbole remplis) et inoccupés (symbole vides). La région en gris décrit la bande de valence du ZnO, le trait en pointillé représente le bas de la bande de conduction du ZnO. Autre calcul [17] et les résultats expérimentaux [35].	73
IV.22: Variation de la différence d'énergie E ($E_{\text{AFM}}-E_{\text{FM}}$) en fonction des éléments de terre rares, pour l'état d'équilibre (neutre), en présence d'une lacune d'oxygène (V_{O}) et du zinc (V_{Zn}).	76
IV.23: Variation de la différence d'énergie E ($E_{\text{AFM}}-E_{\text{FM}}$) en fonction des concentrations d'électrons (e/RE), pour les éléments terre rares RE.....	77
IV.24: Variation de la différence d'énergie E ($E_{\text{AFM}}-E_{\text{FM}}$) en fonction des concentrations de trous (h/RE), pour les éléments terre rares RE.	77

Liste des Tableaux

IV.1: Les paramètres U-J calculés pour les $\text{Re}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$	45
IV.2: Les paramètres du réseau a et c , le rapport c/a , le paramètre interne u , le produit $u \cdot c/a$, le module de compressibilité B et sa dérivée B' du ZnO et REO ($\text{RE}=\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ et Tm) dans la structure wurtzite.	48
IV.3: Moment magnétique M (μ_B) de l'élément RE , l'énergie totale de l'état ferromagnétique E_{FM} , l'énergie totale de l'état antiferromagnétique E_{AFM} , la différence d'énergie totale entre les deux états FM et AFM ($E_{\text{AFM-FM}}$).....	59
IV.4 : Les paramètres du réseau a et c , le rapport c/a , le paramètre interne u , le produit $u \cdot c/a$, le module de compressibilité B et sa dérivée B' des ternaires $\text{RE}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ et Tm) dans la structure wurtzite.	61

Introduction

Depuis les années 70s, la miniaturisation des transistors dans les microprocesseurs et les cellules de mémoires qui se trouvent dans les disques magnétique et optique a considérablement augmenté la quantité d'information traitée, enregistrée et transmise. Mais malgré ce succès accumulé dans les quarante années passées, il y a un sentiment générale que dans les années à venir un changement qualitatif va concerner les méthodes de traitement de donnés. Parmi les différents domaines de recherche, la spintronique figure comme l'un des axes les plus prometteurs pour concrétiser ce but.

Le début de cette nouvelle électronique basé sur le spin a commencé avec la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par les groupes d'Albert Fert [1] à Orsay et Peter Grunberg [2] à julich. Cette technologie combine entre les propriétés magnétiques et les propriétés de transport dans des matériaux multifonctionnels. Cette classe de matériaux est connue sous le nom des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Il s'agit d'incorporer dans un semi-conducteur des atomes dopants qui fournissent des spins localisés et qui polarisent en spin les porteurs de charge. C'est effectivement en diluant des quantités très faibles de manganèse (Mn) dans l'arsenic d'indium (InAs) [3] que le tout premier semi-conducteur magnétique a été élaboré. Aujourd'hui des propriétés ferromagnétiques ont été observées dans de nombreux semi-conducteurs dilués, dopés avec des atomes de métaux de transition (manganèse, fer, cobalt, nickel, chrome) [4] ou de terre rares (europium, gadolinium, erbium, ...)[5-8].

Les semi-conducteurs magnétiques dilués jouent un rôle important car ils permettraient d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique. Pour cela, les DMS doivent être ferromagnétiques à température ambiante comme cela semble être le cas de certains composés de type II-VI pour lesquels des interactions ferromagnétiques à température ambiante ont été rapportées sans en démontrer clairement l'origine intrinsèque.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI forment une classe importante de DMS dans laquelle le dopage électrique et le dopage magnétique peuvent être contrôlés indépendamment. Le ZnO dopé par les éléments de métaux de transition a été beaucoup étudié depuis ces dernières années [9-19]. Les DMS's dopés d'éléments de terre rares sont une nouvelle classe de matériaux aujourd'hui concernés par un grand intérêt scientifique et expérimental surtout depuis le report d'une valeur très élevée du moment magnétique affecté au Gadolinium et qui est de l'ordre de 4000 μB dans le GdGaN [5]. Depuis beaucoup

d'études de premier principe ont été menées par différents groupes de chercheurs dans le but principal d'expliquer l'origine du ferromagnétisme et d'élucider la nature des interactions magnétiques dans le GaN:Gd [20,21].

Dalpian *et al.* [20] ont indiqué que le couplage entre les atomes du Gd dans l'alliage ternaire GaGdN sont de nature antiferromagnétique mais qui deviennent ferromagnétiques par l'injection d'électrons. Bien que les orbitales $4f$ des éléments de terres rares sont plus localisés que les états d des métaux de transition et qui a pour conséquence un faible couplage entre les ions magnétiques, les éléments de terre rares spécifiés par des orbitales $4f$ non remplis possèdent des moments magnétiques importants qui dépassent ceux des métaux de transition $3d$. Par conséquent, les électrons des orbitales f peuvent s'accoupler fortement avec ceux de type s du matériau hôte aboutissant à un ferromagnétisme engendré par l'électron. Du point de vue technologique, la fabrication de semi-conducteurs dilués dont le ferromagnétisme est engendré que ce soit par les électrons ou les trous donnent accès à une nouvelle voie très prometteuse aboutissant à la fabrication d'appareils semi-conducteurs magnétiques bipolaires tels que les jonctions p-n.

L'oxyde de zinc cristallise sous deux formes ; la wurtzite appartenant à la structure hexagonale avec groupe d'espace $P6_3mc$ et la zincblende appartenant à la structure cubique avec un groupe d'espace $F43m$ [22]. Sous l'effet de pression, l'oxyde de zinc subit une transition de phase vers la structure rock-salt [23]. L'oxyde de zinc présente les avantages d'une bande interdite assez large de l'ordre de 3.4 eV, de très bonnes propriétés physiques telle qu'une mobilité électronique très élevée, une piézoélectricité très forte, une énergie de liaison de ses excitons considérablement élevée de l'ordre de 60 meV [24,25] et d'une luminescence très forte [26]. Ces propriétés permettent de le rendre non seulement attractif dans le domaine de l'optoélectronique et nanoélectronique ainsi que la photoluminescence mais aussi dans la réalisation des cellules photochimiques et des transistors à effet de champ. La large bande interdite permet également d'envisager leur utilisation comme des photodétecteurs des rayons ultraviolets insensibles au rayonnement visible du soleil.

La structure électronique des terres rares confère à ce groupe de métaux des propriétés physiques particulièrement intéressantes, notamment aux niveaux optique et magnétique qui les rendent essentielles pour des nombreuses applications de haute technologie. Les terres rares sont les premiers éléments du tableau périodique à posséder les états f . Ces états f sont énergétiques, profonds et généralement localisés. Ceci va jouer un rôle considérable dans les

propriétés de ces éléments. Les méthodes à base de la DFT (LDA/GGA) ont été longtemps mises en échec par ces matériaux dits fortement corrélés par la présence des états f . Depuis, il a eu l'émergence de plusieurs méthodes qui tiennent compte de ces états localisés parmi lesquelles on cite la LDA+U [27], où le terme U de Hubbard est un paramètre qui contrôle l'échange.

Le dopage du ZnO par les éléments de terre rares et notamment par le Gadolinium Gd a abouti à des résultats contradictoires en ce qui concerne la présence ou non de la phase ferromagnétique du côté expérimentale [28,31]. En effet, le comportement ferromagnétique a été trouvé à la température ambiante dans des échantillons préparés par différentes méthodes [28] notamment celles de la méthode des ions implantés [29,30]. De plus, il a été démontré que ce ferromagnétisme pourrait être amélioré par l'échauffement à travers l'application de la méthode du recuit. D'autre part, d'autres expériences, utilisant des lasers à pulsation, ont rapporté la présence de la phase paramagnétique sur des échantillons à faibles concentrations de Gd et que l'augmentation de cette concentration jusqu'à 1 % était suffisante pour transiter le système vers la phase ferromagnétique pour une température inférieure à 150 K [31]. La phase paramagnétique [32] a été encore détectée sur des couches minces du $Zn_{1-x}Gd_xO$ obtenus par épitaxie pour une concentration de 16%. Ces résultats ont été soutenus par des calculs de premier principe effectués par Ney *et al.* [32].

Pour le cas du EuZnO, le ferromagnétisme a été observé sur les minces couches polycristalline [33] et sur les nano cristaux [34,35] à la température ambiante.

Afin de répondre à la nécessité d'élucider l'origine et les mécanismes physiques responsables de ce comportement magnétique, beaucoup d'études ont été menées et les résultats là aussi sont contradictoires [36-40]. Basés sur la méthode du pseudopotential avec GGA pour le potentiel d'échange et de corrélation, Shi *et al.* [36] ont abouti à travers une étude sur le GdZnO dans la structure zinc-blende à démontrer que le couplage magnétique entre les ions du Gd les plus proches voisins est ferromagnétique et que sa stabilité pourrait s'améliorer par un dopage en électron pour une concentration bien définie.

Bentounas *et al.* [37] ont signalé que la prise en considération des effets de corrélation à travers l'introduction du terme de Hubbard, a permis de stabiliser le système dans la phase antiferromagnétique pour le cas du GdZnO dans la phase wurtzite. En utilisant la méthode FPLAPW doté de l'approximation GGA+U, Caroen *et al.* [38] ont analysé les propriétés des ions lanthanides [Eu-Tm] injectés dans les deux composés binaires GaN et ZnO cristallisant

dans la structure wurtzite. Leurs investigations a permis de rapporter que les impuretés RE se stabilisent dans un état d'oxydation trivalent au sein des deux matériaux, que le système ZnO dopé d'éléments RE est un matériau de type n caractérisé par un couplage magnétique entre les états 4f à spin polarisés et que les porteurs de charge pourraient générer des courants à spin polarisé.

Hachemi *et al.* [39], par le biais de la méthode FPLAPW avec GGA, se sont focalisés sur la structure électronique et les propriétés magnétiques du ZnO dopé de RE (RE=La-Yb). Ainsi, ils [39] ont indiqué que la substitution des ions RE dans le ZnO induit une localisation des états à spin polarisés dans la région de la bande interdite et que le comportement ferromagnétique à température ambiante était possible lorsque les deux impuretés RE étaient les plus proches voisins. En utilisant la méthode projector augmented wave (PAW) avec GGA+U, Zhang *et al.* [40] se sont aussi intéressés à l'étude de la structure électronique et le magnétisme dans le ZnO dopé RE (RE=La jusqu'à Eu]. Ainsi ils ont rapporté que l'état magnétique fondamental du système EuZnO présentait un comportement antiferromagnétique faible.

Le but de cette thèse est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du ZnO dopé d'élément de terre rares qui contribueront à la compréhension de l'origine du ferromagnétisme et des mécanismes qui le régissent. L'étude de la stabilité magnétique à travers un dopage en différentes concentrations d'électron et de trous est envisagée. Connaissant l'effet de présence des défauts sur les propriétés magnétiques, nous avons aussi investigué l'effet de présence des lacunes de zinc et d'oxygène sur la stabilité magnétique de nos matériaux.

Afin de mener à bien cette étude nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation en utilisant un potentiel total (FP-LAPW), qui est basée sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le mémoire s'organise autour de quatre chapitres : Le chapitre 1 présente une introduction à notre travail qui concerne les matériaux, la méthode et l'état des connaissances à ce sujet. Le chapitre 2 dresse les bases de la fonctionnelle de la densité. Le chapitre 3 est consacré à la méthode des ondes planes augmentées et ses différents développements au fil des années (LAPW, FPLAPW, FPLAPW+lo). Le chapitre 4 est dédié aux résultats de notre travail. Enfin nous terminons par une conclusion.

Références :

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas: Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grunberg, u F. Saurenbach, W. Zinn: Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [3] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmüller, L. L. Chang and L. Esaki Phys. Rev. Lett. **63** 1849 (1989).
- [4] K. Sato and H. K Atayama-yoshida Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 Pt. 2, No. 6B (2000).
- [5] S. Dhar, O. Brandt, M. Ramsteiner, V.F. Sapega, K.H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **94** 037305 (2005).
- [6] J. Hite, G.T. Thaler, R. Khanna, C.R. Abemathy, S.J. Pearton, J.H. Park, A.J. Steckl, J.M. Zavada, Appl. Phys. Lett. **89** 132119 (2006).
- [7] Y.K. Zhou, S.W. Choi, S. Kimura, S. Emura, S. Hasegawa, H.J. Asahi, Supercond, Nov. Magn. **20** 429 (2007).
- [8] R. Wang, A.J. Steckl, N. Nepal, J.M. Zavada, J. Appl. Phys. **107** 013901 (2010).
- [9] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom, Nature London **402**, 790 (1999).
- [10] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp, Nature London **402**, 787 (1999).
- [11] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, and A. Wilson, Science **295**, 651 (2002).
- [12] A. Stroppa, S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **68**, 155203 (2003).
- [13] H. Ohno, Science. **281**, 951 (1998).
- [14] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Semicond. Sci. Technol. **17**, 367 (2002).
- [15] Y. Duan, H. Shi, and L. Qin, Phys. Lett. A **372**, 2930 (2008).

- [16] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, and S.-H. Wei, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 256401 (2008).
- [17] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V. A. Dinh, and P. H. Dederichs, *Phys. Status Solidi A* **204**, 15 (2007).
- [18] H. Shi and Y. Duan, *J. Appl. Phys.* **103**, 073903 (2008).
- [19] H. Shi and Y. Duan, *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 480 (2009).
- [20] G. M. Dalpian and S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* **72**, 115201 (2005).
- [21] L. Liu, P. Y. Yu, Z. Ma, and S. S. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 127203 (2008).
- [22] C. Richard A. Catlow, Samuel A. French, Alexey A. Sokol, Abdullah A. Al-Sunaidi, Scott M. Woodley, “Zinc Oxide: A Case Study in Contemporary Computational Solid State Chemistry”, *Journal of Computational Chemistry*, **29** (13), 2234–2249 (2008).
- [23] C.H. Bates, W. White, B. Roy, “New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide”, *R. Science*, **137**, 993 (1962).
- [24] K. Kim, Y. Park, *Appl. Phys. Lett.* **78** 475 (2001).
- [25] J. Lyons, A. Jannotti, V. de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **95** 252105 (2009).
- [26] Bappaditya Pal and P. K. Giri, “High temperature ferromagnetism and optical properties of Co doped ZnO nanoparticles”, *Journal of App. Phys.*, **108**, 084322 (2010).
- [27] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [28] M. Subramanian, P. Thakur, M. Tanemura, T. Hihara, V. Ganesan, T. Soga, K. H. Chae, R. Jayavel, and T. Jimbo, *J. Appl. Phys.* **108**, 053904 (2010).
- [29] V. Ney, S. Ye, T. Kammermeier, A. Ney, H. Zhou, J. Fallert, H. Kalt, F.-Y. Lo, A. Melnikov, and A. D. Wieck, *J. Appl. Phys.* **104**, 083904 (2008).
- [30] K. Potzger, S. Q. Zhou, F. Eichhorn, M. Helm, W. Skorupa, A. Mucklich, J. Fassbender, T. Herrmannsdorfer, and A. Bianchi, *J. Appl. Phys.* **99**, 063906 (2006).
- [31] M. Ungureanu, H. Schmidt, H. von Wenckstern, H. Hochmuth, M. Lorenz and M. Grundmann and M. Fecioru-Morariu and G. Güntherodt, *Thin Solid Films* **515**, 8761 (2007).

- [32] V. Ney, S. Ye, T. Kammermeier, K. Ollefs, F. Wilhelm, A. Rogalev, S. Lebègue, A. L. da Rosa, and A. Ney, *Phys. Rev. B* **85**, 235203 (2012).
- [33] Y. Tana, Z. Fangb, W. Chenb, P. Hea, *J. Alloys Comp.* **509**, 6321 (2011).
- [34] H. Yoon, J. H. Wu, J. H. Min, J. S. Lee, J.-S. Yu, Y. K. Kim, *J. Appl. Phys.* **111**, 07B523 (2012).
- [35] A. Franco Jr., H. V. S. Pessoni, M. P. Soares, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **355**, 325 (2014).
- [36] H. Shi, P. Zhang, S.-S. Li, and J.-B. Xia, *J. Appl. Phys.* **106**, 023910 (2009).
- [37] I. Bantounas, S. Goumri-Said, M. B. Kanoun, A. Manchon, I. Roqan, and U. Schwingenschlögl, *J. Appl. Phys.* **109**, 083929 (2011).
- [38] G. Caroena, W. V. M. Machado, J. F. Justo, and L. V. C. Assali, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 062101 (2013).
- [39] A. G. El Hachimi, H. Zaari, A. Benyoussef, M. El Yadari, and A. El Kenz, *Journal of rare earths* **32**, 715 (2014).
- [40] X.J. Zhang, W.B. Mi, X.C. Wang, H.L. Bai. *Journal of Alloys and Compounds* **617** 828–833 (2014).

Chapitre II :
**La Théorie de la fonctionnelle
de densité**

Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de densité

II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ‘DFT’, a été introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Khon [1], et par suite par Kohn et Sham [2]. La contribution de Walter Kohn par l’introduction de la DFT en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel en chimie en 1998. La ‘DFT’ s’avère être la base de différentes méthodes, qui ont acquis une popularité grandissante dans les dernières années, car elle présente l’avantage d’introduire de façon simple et efficace les effets à N-Corps en matière condensée ; ce qui permet d’atteindre une description quantitative précise.

II.1.1 L’hamiltonien générale du système cristallin

Les corps solides sont constitués d’un grand nombre de particules. On distingue des particules légères chargés négativement (électrons) et particules lourdes chargés positivement (noyaux).

L’état stationnaire des particules est décrit par l’équation du Schrödinger :

$$H\Psi(\{r_j\},\{R_I\})=E \Psi(\{r_j\},\{R_I\}) \quad (\text{II.1})$$

Avec H l’opérateur hamiltonien, $\Psi(\{r_j\},\{R_I\})$ est une fonction d’onde multiparticules décrivant l’état du système (r_i le vecteur position de l’électron i et R_I celui de l’ion I), E est l’énergie totale. L’opérateur hamiltonien est la somme de plusieurs contributions :

$$H_{\text{Tot}}=T_e(r)+T_z(R)+V_{ee}(r)+V_{zz}(R)+V_{ez}(r,R) \quad (\text{II.2})$$

avec T_e et T_z représentent les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux respectivement, V_{ee} et V_{zz} les potentiels d’interaction entre électrons-électrons et entre noyaux-noyaux, respectivement, V_{ez} correspond au potentiel d’attraction noyaux-électrons. Ces quantités peuvent s’écrire comme suit:

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_{r_j}^2 \quad \text{et} \quad T_z(R) = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{R_I}^2$$

$$V_{ee}(r) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|r_j - r_k|} \quad \text{et} \quad V_{zz}(R) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$$

$$V_{ez}(r, R) = \frac{1}{2} \sum_{jI} \frac{Z_I e^2}{|r_j - R_I|}$$

($\hbar = h/2\pi$ où h est la constante de Planck, m_e : la masse de l'électron, M_I : la masse du noyau et Z_I sa charge).

La résolution analytique de l'équation (I.2) est impossible, ce qui nécessite l'utilisation d'approximations. Dans ce qui suit, nous allons présenter différentes approximations qui vont nous permettre de surmonter cette difficulté.

II.1.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] consiste à séparer les coordonnées des électrons et des noyaux et de simplifier ainsi l'équation (II.2).

En effet, en raison de la différence d'ordre de grandeur entre la vitesse des électrons et celle des noyaux, les mouvements nucléaires et les mouvements électroniques peuvent être traités de manière distincte. Cette approximation résulte de la très grande différence de masse entre les noyaux et les électrons. Donc, on néglige le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on prend en compte que celui des électrons.

On néglige le terme d'énergie cinétique T_z tandis que V_{zz} qui correspond au potentiel d'interaction noyaux-noyaux devient une constante que l'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Donc (II.2) s'écrit :

$$H_{\text{Tot}} = T_e + V_{ez} + V_{ee} \quad (\text{II.3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est dite d'adiabatique car elle sépare le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

II.1.3 L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree [4] consiste à trouver les fonctions propres de l'hamiltonien du système sous la forme :

$$\Psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.4})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte du spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- 1-La surestimation de la répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique.
- 2-Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas respecté.

II.1.4 L'approximation de hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [5] constitue la base de presque toutes les méthodes de chimie quantique, *ab initio* et semi-empiriques. Elle respecte le principe de Pauli en tenant compte du spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par la minimisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode Variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.5})$$

L'approximation de Hartree-Fock néglige les effets de corrélation entre les électrons.

Il existe une méthode plus moderne qui tient compte des effets de corrélation, c'est la théorie de la fonctionnelle de densité

II.2 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

II.2.1 Formalisme

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité 'DFT' est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimé en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne qui date des travaux de Thomas [6] et Fermi [7]. La DFT a été développée en deux temps, en 1964 par Hohenberg et Kohn et en 1965 par Kohn et Sham [1,2].

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn [1] qui stipule que l'énergie totale E d'un système d'électrons à spin non polarisés en interaction, dans un potentiel externe, est une fonctionnelle unique de la densité ρ : $E = E(\rho)$.

Ils ont montré aussi que la densité exacte de l'état fondamental est celle qui minimise $E(\rho)$, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho).$$

Malheureusement, le théorème de Hohenberg-Kohn [1] ne donne pas l'expression de $E(\rho)$, la tâche de la DFT est donc de proposer la meilleure fonctionnelle possible, pour cela, Kohn et

Sham [2] ont utilisé une méthode variationnelle pour obtenir l'énergie de l'état fondamental. Ils ont écrit l'énergie totale comme suit:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{ei}(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (\text{II-6})$$

$T_s(\rho)$: l'énergie cinétique d'une particule unique

$E_{ei}(\rho)$: l'énergie d'interaction électron-noyau (de nature Coulombienne)

$E_{ii}(\rho)$: l'énergie d'interaction électron-électron

$E_H(\rho)$: l'énergie de Hartree.

$$E_H(\rho) = \frac{e^2}{2} \int d^3r \cdot d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II-7})$$

$E_{xc}(\rho)$: l'énergie d'échange et de corrélation

Le terme d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité, la forme analytique de cette fonctionnelle n'est pas connue d'où l'utilisation d'approximations.

II.2.2 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation *LDA*) [8-9] consiste à considérer $E_{xc}(\rho)$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en \mathbf{r} . L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (\text{II-8})$$

$\epsilon_{xc}(\rho)$: l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons.

La LDA suppose que $\epsilon_{xc}(\rho)$ est purement locale, cette énergie est dévisée en deux contributions : l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (\text{II-9})$$

La fonctionnelle $\epsilon_{xc}(\rho)$ est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Kohn et Sham [2], Wigner [10], Hedin et Lundqvist [11] , Ceperly et Alder [12], Perdew et Zunger [13], et Perdew et Wang [14].

Pour les système magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin up et down. Ces propriétés peuvent être calculées avec une LDA modifiée appelée LSDA (Local Spin Density Approximation) [15].

Pour un système spin-polarisé l'équation (II-8) devient :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \frac{e^2}{2} \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) d^3r \quad (\text{II-10})$$

$\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)$: l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons avec les densités $\rho \uparrow(r)$ et $\rho \downarrow(r)$ de spin up et spin down, respectivement.

Pour des systèmes qui contiennent des oxydes de métaux de transition et de terres rares la LSDA donne des résultats insatisfaisants. Dans ce cas plusieurs méthodes adéquates ont été développées dont on cite la LSDA+U.

II.3 LDA + U :

La LSDA+U est basée sur une idée très simple et qui consist à décrire les états « fortement corrélés », généralement les états d et f avec le modèle de Hubbard [16-21], alors que les autres états de valence sont décrits avec une simple approximation LSDA ou GGA [22].

La fonctionnelle LSDA+U est défini comme suit :

$$E_{LSDA+U}[\rho(r), \hat{n}] = E_{LSDA}[\rho(r)] + E_{hub}(\hat{n}) - E_{dc}(\hat{n}) \quad (\text{II-11})$$

Avec

$E_{LSDA}[\rho(r)]$: La fonctionnelle de l'approximation de la densité locale à spin-polarisé.

$E_{hub}(\hat{n})$: Un terme qui contient l'hamiltonien de Hubbard et qui traite les états fortement-corrélés.

$E_{dc}(\hat{n})$: Un terme appelé « double-counting » qui annule la partie d'énergie electron-electron déjà incluse dans le terme E_{LSDA} .

Les deux derniers termes sont en fonction de la matrice d'occupation \hat{n} . Cette dernière peut être la définir en utilisant les orbitale locale $\{\phi_{lm\sigma}\}$.

Malheureusement, le terme E_{dc} a plusieurs définitions. Plusieurs formulations ont été implémentées, les plus connues sont « around mean field » (AMF) [23-26] et « fully localized limit » (FLL) [27-30], la dernière est utilisée dans cette thèse.

(AMF) est adapté pour des systèmes qui ont une distribution d'électrons quasi-homogène comme les métaux et les systèmes faiblement corrélés. Tandis que la (FLL) est plus

appropriée aux matériaux dans les électrons sont fortement localisés dans des orbitales spécifiques, comme le cas des systèmes à orbitales d ou f fortement localisés.

Le deuxième terme de l'équation (II-11) peut être écrit comme suivant :

$$E_{hub}(\hat{n}) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma', \{m\}} \left(n_{\sigma m_1, \sigma m_2} U_{m_1 m_2 m_3 m_4} n_{\sigma' m_3, \sigma' m_4} - n_{\sigma m_1, \sigma' m_2} U_{m_1 m_2 m_3 m_4} n_{\sigma' m_3, \sigma m_4} \right) \quad (\text{II-12})$$

Où $U_{m_1 m_2 m_3 m_4}$ est la matrice d'élément pour 'the on-site Coulomb interaction' l'interaction coulombienne du site :

$$U_{m_1 m_2 m_3 m_4} = \sum_{k=0}^{2l} a_{m_1 m_2 m_3 m_4}^k F^k \quad (\text{II-13})$$

Où F^k représente le 'screened Slater integrals' les integrales de Slater écranté.

$$\text{Avec } a_{m_1 m_2 m_3 m_4}^k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle l m_1 | Y_{kq} | l m_2 \rangle \langle l m_3 | Y_{kq}^* | l m_4 \rangle \quad (\text{II-14})$$

Les éléments des matrices $U_{m m m' m'}$ et $U_{m m' m' m}$ qui appartiennent à l'équation (II-12) peuvent être identifiés en fonction du terme U coulombienne et les intégrales d'échange J.

$$U_{m m m m'} = U_{m m'}$$

$$U_{m m' m' m} = J_{m m'}$$

En utilisant les propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan on peut montrer :

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m m'} U_{m m'} = F^0, \\ U - J &= \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m m'} (U_{m m'} - J_{m m'}), \\ &= F^0 - \frac{1}{2l} \sum_{k=2}^{2l} (C_{n 0, l 0}^{l 0})^2 F^k, \end{aligned}$$

Pour les états f

$$J = \frac{1}{6435} (286 F^2 + 195 F^4 + 250 F^4 + 250 F^6)$$

Les paramètres U et J peuvent être déterminés avec la méthode APW [31].

II.4 Résolution des équations de Khon et Sham à une particule

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et surtout les orbitale Khon et sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le cout de calcul tout en ayant une précision acceptable.

Les orbitales de Kohn-Sham s'écrivent sous la forme :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II-12})$$

où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ sont les coefficients d'expansion.

Puisque l'énergie totale est obtenue de façon variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations Khon-Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour procéder à cela, on peut réécrire l'énergie on utilisant les valeurs propres à une particule pour éliminer la fonctionnelle inconnue, $T_s[\rho]$.

$$E(\rho) = E_{ii}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}(\rho) - \int d^3r \rho(r) (V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r)). \quad (\text{II-13})$$

où la sommation est portée sur les orbitales occupées,

$$\text{avec} \quad \rho(r) = \sum_{occ} \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (\text{II-14})$$

$$V_H(r) = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II-15})$$

$$\text{et} \quad V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-16})$$

Dans la plupart des approches appropriées au calcul de la fonctionnelle de densité, la détermination de $C_{i\alpha}$ et de la densité de charge auto-cohérente se font séparément (voir figure I.1).

Suivant ce schéma, il est nécessaire de déterminer les $C_{i\alpha}$ d'une façon itérative ce qui permet de résoudre l'équation (II.17) pour une densité de charge fixe.

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.17})$$

Ceci est fait en utilisant des techniques standard de matrices. Spécialement si les bases sont données, la matrice hamiltonienne et de recouvrement, H et S sont construites et on aura l'équation séculaire suivante :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.18})$$

L'équation séculaire est résolue à chaque point k dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.

Les équations (II-17) et (II.14) sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto-cohérent schématisé sur la figure (I.1), en introduisant une densité de départ $\rho^{\text{entrée}}$. L'équation séculaire est diagonalisée en s'assurant que les orbitales soient orthonormées et qu'aucune orbitale n'a été omise. Si le calcul ne converge pas, on mélange les deux densités de charge $\rho^{\text{entrée}}$ et ρ^{sortie} de la façon suivante :

$$\rho_{\text{entrée}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{entrée}}^i + \alpha\rho_{\text{sortie}}^i \quad (\text{II.19})$$

où α est un paramètre de mixage et i est la $i^{\text{ème}}$ itération, la procédure se répète jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

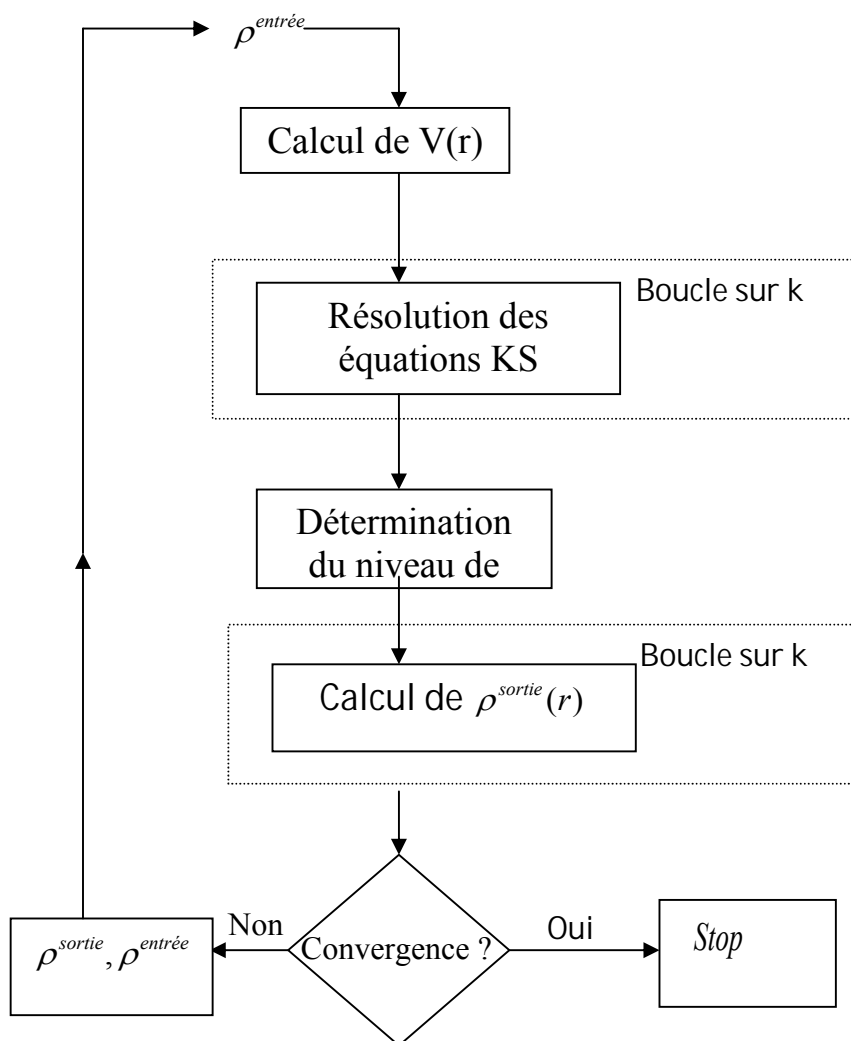


Figure II.1 : Le Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

References :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **B 136**, 864 (1964).
- [2] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [4] D. R. Hartree, *proc combridge philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [5] A. Szabo and N. S V .Fock, *Z. Physic.* **61**,126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [6] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [7] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928)
- [8] K. Schawarz and P. Blaha: Lecture notes in Chemistry **67**, 139(1996).
- [9] R. M. Dreizler and J. Provincia, “*Density Functional Methods in physics*”, Plenum New York, (1985).
- [10] E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [11] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [12] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [15] U VON Barth and L Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. **5**, (1972)
- [16] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 276:238, (1963).
- [17] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 277:237, (1964).
- [18] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 281:401, (1964).
- [19] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 285:542, (1965).
- [20] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 296:82, (1967).
- [21] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 296:100, (1967).
- [22] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [23] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **44**(3):943–954, (1991).
- [24] M. T. Czyżyk and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, **49**(20):14211–14228, (1994).
- [25] A. G. Petukhov, I. I.Mazin, L. Chioncel, and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B*, **67**(15):153106, (2003).
- [26] V. I. Anisimov, A. V. Kozhevnikov, M. A. Korotin, A. V. Lukoyanov, and D. A. Khafizullin, *J. of Phys.: Condens. Matter*, **19**(10):106206, (2007).
- [27] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, **48**:16929–16934, (1993).

- [28] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Cond. Matter*, **9**(4):767, (1997).
- [29] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B*, **52**(8):R5467–R5470, (1995).
- [30] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B*, **57**(3):1505–1509, (1998).
- [31] G. K. H. Masden, P. Novak, *Europhys. Lett.*, **69** (5), pp. 777-783 (2005).
- [32] C.G. Broyden, *Math. Comp.* **19**,577 (1965).
- [33] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer (1990).
- [34] C. Pisani, *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, Springer (1996).
- [35] D. J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves pseudopotentials and the LAPW method*, Springer (2006).
- [36] V. Antonov, B. Harmon, *Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids*, Springer (2004).

Chapitre III :
**La méthode des ondes planes
augmentées avec linéarisation
et potentiel total**

III. La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total

III.1 Introduction à la méthode LAPW

III.1.1 La méthode des ondes planes augmentées

La méthode LAPW [1] est principalement une modification de celle des ondes planes augmentées développée par Slater en 1937 [2]. Cette dernière repose sur les considérations suivantes: près du noyau atomique, le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, ils varient fortement, par contre entre les atomes (zone interstitielle) le potentiel et la fonction d'onde sont lisses. Par conséquent, l'espace sera divisé en deux types de régions et par suite différentes bases seront utilisées [3]; une fonction radiale, solution de l'équation radiale de Schrödinger à l'intérieur de la sphère et des ondes planes dans la zone interstitielle (figure III.1) :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où φ est la fonction d'onde, Ω est le volume de la maille unitaire et $u_l(r)$ est la solution régulière de l'équation :

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

C_G et A_{lm} sont les coefficients d'expansion, E_l est un paramètre, V est la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Cette dernière est déterminée en utilisant l'approximation muffin-tin qui suppose que le potentiel est sphérique à l'intérieur des sphères et constant dans la région interstitielle.

Cependant la méthode APW a rencontré un problème : la représentation duale définie par l'équation (III-1) n'assure pas la continuité des fonctions d'ondes aux limites de la sphère. Par conséquent, il est nécessaire d'éliminer cette contrainte. Afin de remédier à ce problème, les coefficients A_{lm} ont été définis en termes de C_G à travers le développement des ondes planes en harmoniques sphériques.

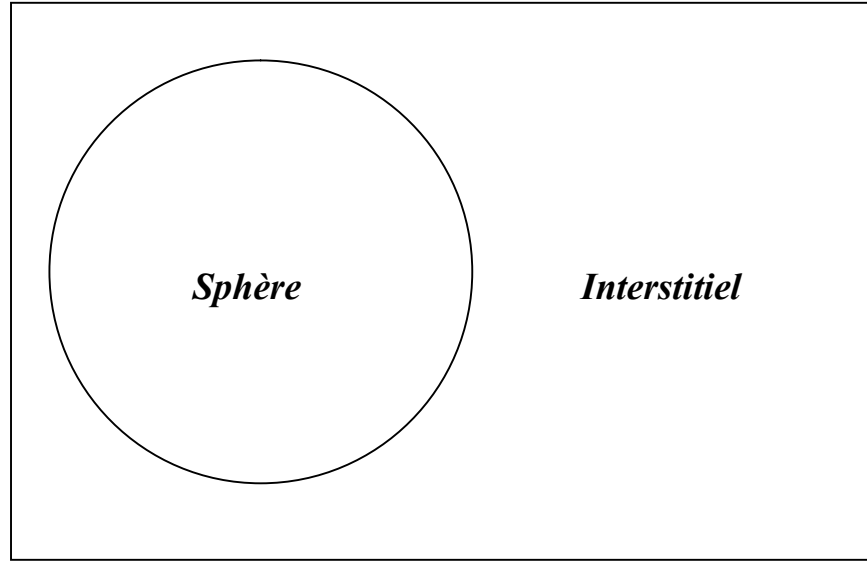


Figure III.1: Représentation de la cellule unité de la Méthode APW.

Le coefficient de chaque composante (lm) est lié à la limite de la sphère par :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}u_l(R)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{III-4})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère.

R : est le rayon de la sphère.

Ainsi, les A_{lm} sont complètement définis par les coefficients des ondes planes, C_G , et les paramètres d'énergie, E_l , qui sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW). Les fonctions d'indice G qui se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle s'associent à des fonctions radiales dans les régions des sphères pour former des ondes planes augmentées (APWs).

Dans le cas où le paramètre E_l est pris comme un paramètre fixe, plutôt qu'un paramètre variationnel, les (APWs) seront utilisées comme bases, ce qui nous mène à résoudre l'équation séculaire (II.18). Les (APWs) ne seront plus orthogonaux, ce qui entraînera un chevauchement non trivial, (S). Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de E_l résulte au fait que les bandes d'énergie ne peuvent être obtenues par une seule diagonalisation.

Un autre problème rencontré dans la méthode APW est celui des asymptotes, en effet, dans l'équation (III.4), la présence du terme $u_l(R)$ au dénominateur pose un problème puisqu'il s'annule à la limite de la sphère pour des valeurs du paramètre d'énergie E_l . Par suite les

énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées, d'autre part quand les bandes apparaissent près des asymptotes des difficultés numériques apparaissent.

Face à ces difficultés Bross *et al.* [4] proposèrent une modification dans la méthode APW. Ils utilisèrent des fonctions radiales multiples, ayant la même dérivée logarithmique et les associèrent aux ondes planes avec la condition que la valeur de la fonction d'onde et sa dérivée première soient toutes deux continues. Cette approche, permet de déterminer toutes les bandes d'énergie avec une unique diagonalisation. Koelling [5] a proposé une alternative dans laquelle deux fonctions radiales sont utilisées, l'une d'elle s'annule à la limite de la sphère et l'autre possède une pente nulle. Ces fonctions, qui sont obtenues à l'aide de la résolution de l'équation radiale et qui satisfont les conditions aux limites, sont associées aux ondes planes pour assurer la continuité des fonctions de base et de leurs dérivées premières.

Anderson [6] en 1975 a étendu le travail fait par Koelling et Arbman [5] en proposant une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont toutes deux continues. Ceci a pu être obtenu en associant ces fonctions de base aux fonctions radiales et à leurs dérivées pour une valeur de E_l fixe. Ce choix adapté permet de résoudre les problèmes rencontrés dans la méthode APW en fournissant ainsi une méthode flexible et exacte appelée la méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW).

III.1.2 Les fonctions de base de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de bases à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $u_l(r)$ de leurs dérivés par rapport à l'énergie. Les termes u_l sont définis exactement de la même manière que dans la méthode APW avec E_l fixe. La dérivée de u_l par rapport à l'énergie $\dot{u}_l(r)$ satisfait l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{III-5})$$

et la fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

B_{lm} : sont les coefficients de la dérivée de u_l par rapport à l'énergie.

Les fonctions de bases utilisées dans la région interstitielle sont des ondes planes comme dans la méthode APW.

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$u_l(\varepsilon, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{u}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{III.7})$$

$O((\varepsilon - E_l)^2)$ est l'erreur quadratique.

Il a été montré que, dans la méthode LAPW, les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie sont de l'ordre, respectivement, de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$.

III.1.3 Le rôle de la linéarisation des énergies

Dans le cas où le paramètre E_l est égale à la valeur de l'énergie de la bande ε , la méthode LAPW se réduit à la méthode APW. Cependant, sachant que les erreurs commises dans le calcul de la fonction d'onde (la densité de charge) sont de l'ordre $O(\varepsilon - E_l)^2$ et dans celui des énergies de bandes sont de l'ordre $O(\varepsilon - E_l)^4$, ceci indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du centre de la bande où on veut obtenir un résultat meilleur. Par ailleurs, on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus basse.

Comme il a été déjà mentionné, les fonctions augmentées $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonaux à chaque état du cœur. Hors, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même (l) . Dans le cas contraire un chevauchement entre les bases LAPW et les états du cœur se produit, ce qui induit l'apparition de faux états du cœur dans le spectre d'énergie. Ces états possèdent un caractère (l) de l'état du cœur hautement localisées dans la sphère connus sous le nom de bandes fantômes et sont facilement identifiées ; elles sont caractérisées par une petite dispersion.

Pour éliminer ces bandes fantômes du spectre d'énergie, on affecte au paramètre E_l la valeur de l'énergie de l'état du cœur.

III.2 Représentation de la densité de charge et du potentiel:

L'efficacité de la méthode LAPW se base surtout sur le bon choix des représentations des fonctions d'ondes dans les différentes régions. En particulier, un développement en harmoniques sphériques sur une grille radiale à l'intérieur de la sphère et un développement en ondes planes à l'extérieur sont conçus. En adoptons ce choix, les variations rapides des fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères ne posent aucun problème particulier et par conséquent la méthode devient plus adaptée aux calculs des systèmes à plusieurs particules. Cependant, la variation rapide des fonctions d'ondes implique une variation rapide de la densité de charge et du potentiel, ce qui exige une représentation plus flexible.

Dans la méthode LAPW la solution consiste à utiliser une représentation duale pour la densité de charge et le potentiel. Pour cela un développement en ondes planes est utilisé dans la région interstitielle et un développement en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères. Hors Ceci engendrera un nombre important de paramètres qui nécessitera l'utilisation des symétries suivantes pour réduire ce nombre:

- à l'intérieur de la sphère, la densité a la symétrie du site.
- la densité interstitielle a la symétrie du groupe d'espace.
- la densité est une quantité réelle.
- Les densités des atomes équivalentes sont identiques.

Notons que ceci n'est réalisé qu'avec l'utilisation de la symétrie adaptant un développement en étoiles dans la région interstitielle et un développement en harmoniques du réseau à l'intérieur des atomes non équivalents.

III.2.1 Construction des étoiles

Les étoiles [7] Φ_s sont définies par :

$$\begin{aligned}\Phi_s &= \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iR(r-t_R)} \\ &= \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m G r}\end{aligned}\tag{III.8}$$

R : sont les composantes de rotation des opérations du groupe d'espace $\{\mathbf{R}/t\}$.

N_{op} : est le nombre des opérations du groupe d'espace.

m_s : est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile, qui pourrait être inférieur à N_{op}

Les facteurs de phase, φ , définis par l'équation (III.8), assurent que chaque étoile a la symétrie complète du réseau. Il est à noter que :

- 1- Une onde plane donnée pourrait apparaître seulement dans une seule étoile à cause de la propriété du groupe.
- 2- pour les réseaux de haute symétrie, il y a plus d'étoiles que d'ondes planes.
- 3- toutes les composantes d'une étoile ont le même $|\mathbf{G}|$, bien que pas toutes les ondes planes de vecteur \mathbf{G} n'ont besoin d'être dans la même étoile.
- 4- Les fonctions ayant la symétrie du réseau pourraient être développées en étoiles.

En plus, les étoiles sont orthogonales,

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3r \Phi_s^* \Phi_s = \frac{1}{m_s} \delta_{s's} \quad (\text{III.9})$$

Ω : le volume de la maille unitaire.

Comme le montre la figure (III.2) les étoiles sont construites de la manière suivante : Une boîte contenant toutes les ondes planes jusqu'à la limite, G_{\max} est construite dans le réseau réciproque. Dans cette boîte, tous les \mathbf{G}_i satisfaisant au critère $|\mathbf{G}_i| \leq G_{\max}$ feront parti d'une liste.

Cette liste sera divisée en sous listes contenant toutes les ondes planes de même longueur (puisque tous les éléments d'une étoile doivent avoir la même longueur). Ces sous listes seront divisées encore en d'autres listes d'ondes planes reliées par la symétrie (identifiées en appliquant les opérations du groupe aux ondes planes appartenant à la liste). Ces listes de symétrie forment ce qu'on appelle les étoiles. Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe d'espace.

$$\{R/t\}r = Rr + t \quad (\text{III.10})$$

et l'équation (III.8).

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{-iR\mathbf{G}} \quad (\text{III.11})$$

où la somme est sur les opérations du groupe d'espace qui transforme la représentative \mathbf{G} à la même $\mathbf{R}\mathbf{G}$.

En conclusion, l'étoile est constituée d'ondes planes qui satisfait les opérations de symétrie.

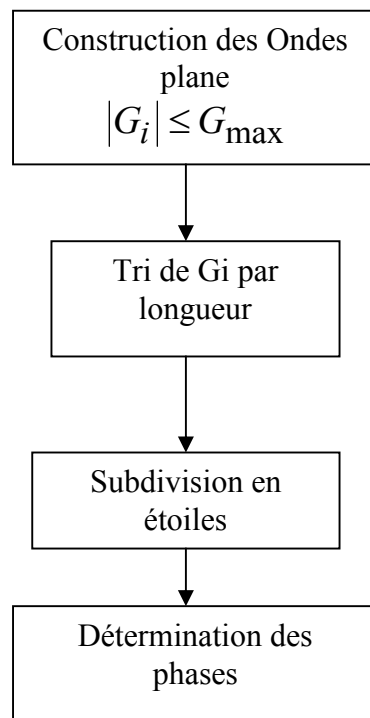


Figure III.2 : Construction des étoiles.

III.2.2 Le développement en harmoniques du réseau

Les harmoniques du réseau, K_v , sont des harmoniques sphériques symétriques [8, 9] utilisés pour la représentation des sphères. Elles sont analogues aux étoiles utilisées pour la représentation des régions interstitielles. Cependant, comparées aux étoiles, ces harmoniques du réseau, sont définies par rapport au centre de la sphère. Pour cela, les harmoniques du réseau, sont construites, en utilisant seulement la symétrie des sites, (les opérations qui laissent la position atomique invariante) au lieu d'utiliser la haute symétrie du groupe d'espace.

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{III.12})$$

Où R_α est la position du centre de l'atome α .

Dans le but de déterminer les coefficients, C_{vm} , les harmoniques du réseau doivent être réels et invariants sous l'effet des opérations de rotation correspondant à la symétrie de site. En plus, les harmoniques doivent être orthonormales. La procédure de la figure (III-3) est

similaire à celle considérée pour construire les étoiles, mais en utilisant, les matrices de rotation appropriées :

$$D(R) = (-1)^{lp} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (III.13)$$

où α, β, γ sont les angles d'Euler et P est le déterminant de R (1 ou -1) . Notons que l'harmonique du réseau ($l=0$) est toujours présente et possède seulement un coefficient; la composante sphérique qu'elle représente peut être calculée séparément. Ceci est avantageux

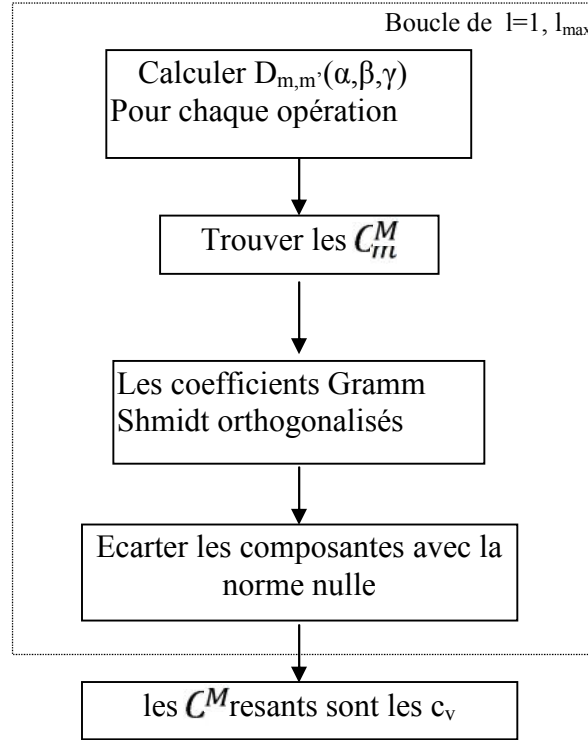


Figure III.3 : Détermination des harmoniques du réseau.

parce que, étant donné, la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques près du noyau et alors la composante sphérique peut être calculée, Les composants $l \neq 0$ pourraient être négligées à quelque valeurs du rayons.

$D(\alpha, \beta, \gamma)$ est donnée par :

$$d_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(\beta) e^{-im'\gamma} \quad (III.14)$$

avec:

$$d_{mm'}(\beta) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{\frac{1}{2}}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!t!(t+m'-m)!} \times \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2l+m-m'-2t} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2t+m'-m} \quad (III.15)$$

Dans le but d'obtenir des harmoniques du réseau réelles, il est recommandé d'appliquer les rotations aux harmoniques sphériques réels, et de sommer sur les opérations, u, R , de la symétrie du site.

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

les C^M sont les coefficients Gramm-Schmidt orthonormalisés. Ceux caractérisés par une norme nulle ou linéairement dépendante, sont annulés. Les C^M restant sont exactement les C_V . La densité et le potentiel à l'intérieur de la sphère sont développés en harmoniques du réseau sur une maille radiale discrète r_i . Notons que la même maille radiale est utilisée pour les fonctions d'ondes. Une représentation exacte exige à la fois un nombre suffisant des harmoniques du réseau, et une maille radiale dense, qui pourrait être une maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_i e^{\delta_x} \quad (\text{III.17})$$

$r_{\text{im}} = R_\alpha$ représente la limite de la maille. La convergence est atteinte avec $\delta_x \sim 0.03$. L'utilisation des mailles logarithmique est convenable pour les intégrations et les solutions numériques des équations différentielles (exemple l'équation radiale de Schrödinger) car si : $r = \exp(x)$ alors $dr = r dx$.

III.3 Détermination des potentiels

III.3.1 Le potentiel Coulombien

Dans l'équation Khon et Sham [7], le potentiel définis comprend deux termes; un potentiel d'échange et de corrélation et un potentiel Coulombien $V_c(r)$. Ce dernier est constitué du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire. Le potentiel Colombien $V_c(r)$ est déterminé à partir de la densité de charge électronique et nucléaire par l'intermédiaire de l'équation de Poisson (en unités atomiques $e^2 = 1$)

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III.18})$$

Connaissant les conditions aux limites, l'intégration de l'équation de poisson n'est possible que dans l'espace réciproque:

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{|G|^2} \quad (\text{III.19})$$

La procédure connue sous le nom de la méthode de pseudo-charge est illustrée dans la figure (III.4). Les multi-pôles de la densité de charge interstitielle sont calculées par l'expression :

$$q_{lm} = \sum_{\nu} C_{\nu,m} \int_0^{R_{\alpha}} r^{l+2} \rho_{\nu}(r) \delta_{l,l_{\nu}} dr \quad (\text{III.20})$$

$\rho_{\nu}(r)$: l'harmonique du réseau :

Où r est la coordonnée radiale $|r - r_{\alpha}|$, r_{α} la position de la sphère α et R_{α} est le rayon de la sphère correspondante. Les multi-pôles d'ondes planes, q^{pw} sont calculés à partir de développement de la fonction de Bessel.

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_{\alpha}} \sum_{lm} I^l J_l(|G||r - r_{\alpha}|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_{\alpha}) \quad (\text{III.21})$$

L'intégral exigée est:

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} J_l(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

La pseudo-charge ainsi construite, est égale à la charge originale dans la région interstitielle, mais, a les mêmes multi-pôles dans les sphères tout comme la vraie densité de charge sphérique. Ceci est réalisé par l'ajout des fonctions lisses qui sont nulles à l'extérieur de la sphère et dont les multi-pôles sont égaux à la différence entre les multi-pôles de la charge sphérique et ceux des ondes planes. Le choix de cette fonction est arbitraire, et consiste à utiliser une forme polynomiale,

$$\tilde{\rho}_{\alpha}(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R_{\alpha}^{l+3}} \left(\frac{r}{R_{\alpha}}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_{\alpha}^2}\right)^N Y_{lm}(\tilde{r}) \quad (\text{III.23})$$

Où r est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme a $(N-1)$ dérivées continues.

On utilisant les fonctions de Bessel, les moments multipôles, \tilde{q}_{lm} sont:

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma\left(l + \frac{3}{2}\right) \Gamma(N+1)}{2\Gamma\left(l + N + \frac{5}{2}\right)} = Q_{lm} \frac{2^N N! (2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{III.24})$$

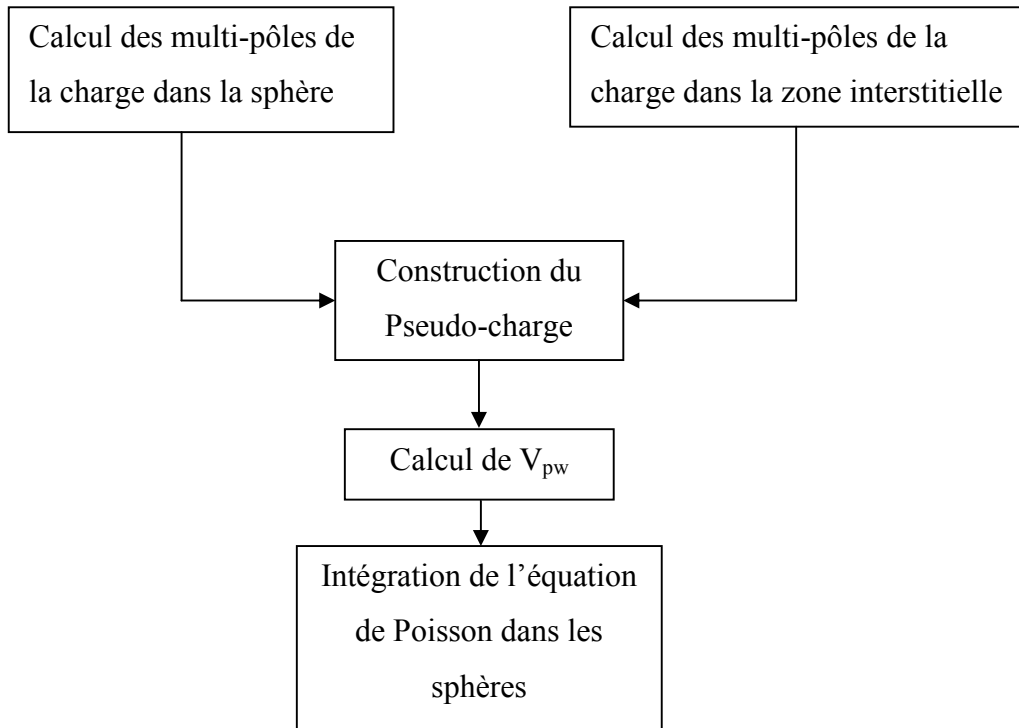


Figure III.4 : La résolution de l'équation de Poisson en utilisant l'approche de pseudo-charge.

Weinert [7] a trouvé que la convergence de la transformée de Fourier dépend de N et présente une table donnant des valeurs optimales. En pratique, on prend $N \approx \frac{1}{2} R_{\alpha} G_{\max}$ où G_{\max} est le vecteur d'onde maximum dans la représentation interstitielle. Le potentiel coulombien dans la région interstitielle, V_{pw} peut être calculé directement en utilisant l'équation (III.19). Le problème qui reste consiste à intégrer l'équation de Poisson dans chaque sphère avec une vraie densité de charge. Puisque le potentiel interstitiel est correct sur les surfaces des sphères, la condition aux limites est connue et il est convenable d'exécuter l'intégration dans l'espace réel. La procédure consiste à utiliser: l'équation (III.21) pour synthétiser V_{pw} sur les limites de la sphère dans le développement des harmoniques du réseau. Ceci peut être réalisé efficacement parce que les K_v sont orthonormaux. Si

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(\tilde{r}) = \sum_v V_v^{pw}(r) K_v(\tilde{r}) \quad (III.25)$$

Alors :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (III.26)$$

Où (1) correspond à k_v . L'approche de la fonction de Green est utilisée dans l'espace réel pour calculer le potentiel dans la sphère.

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right. \\ \left. + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{III.27})$$

Où R est le rayon de la sphère, $\rho_v(r)$ sont les parties radiales du développement des harmoniques du réseau de la densité de charge, et le potentiel est en unités atomiques. Pour $l=0$, la charge du noyau est comprise dans ρ_0 . Ceci, entraîne l'ajout de la contribution nucléaire au potentiel Colombien.

III.4 Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation n'est pas linéaire. il doit donc être calculé dans l'espace réel, où il est diagonal. Le problème alors consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ ensuite le transforme dans la représentation LAPW. La procédure est illustrée dans la figure (III.5). La représentation dans l'espace réel de la charge interstitielle est obtenue directement à travers la transformée de Fourier. Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation de la charge interstitielle en utilisant l'équation (III.8). La transformé de Fourier rapide(FFT) est alors utilisée pour transformer les valeurs dans la grille de l'espace réel. $V_{xc}(r)$ est calculé en chaque point de la maille, en les incluant à l'intérieur de la sphère pour éviter les oscillations de Gibbs entre les points de la maille. La FFT est alors utilisée pour transformer V_{xc} dans une représentation d'ondes planes, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Un schéma très similaire est utilisé à l'intérieur des sphères excepté pour les transformations qui sont différentes à cause de la représentation de ρ .

Puisque la variation radiale est déjà dans la grille de l'espace réel, on n'aura pas besoin des transformations et le calcul de V_{xc} dans les sphères peut être fait séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont entre la représentation harmonique et la grille de l'espace réel.

La transformation directe (K_v dans l'espace réel) est établie en évaluant l'équation (III.12) à chaque point (les valeurs de K_v sont calculés sur chaque point de la grille angulaire).

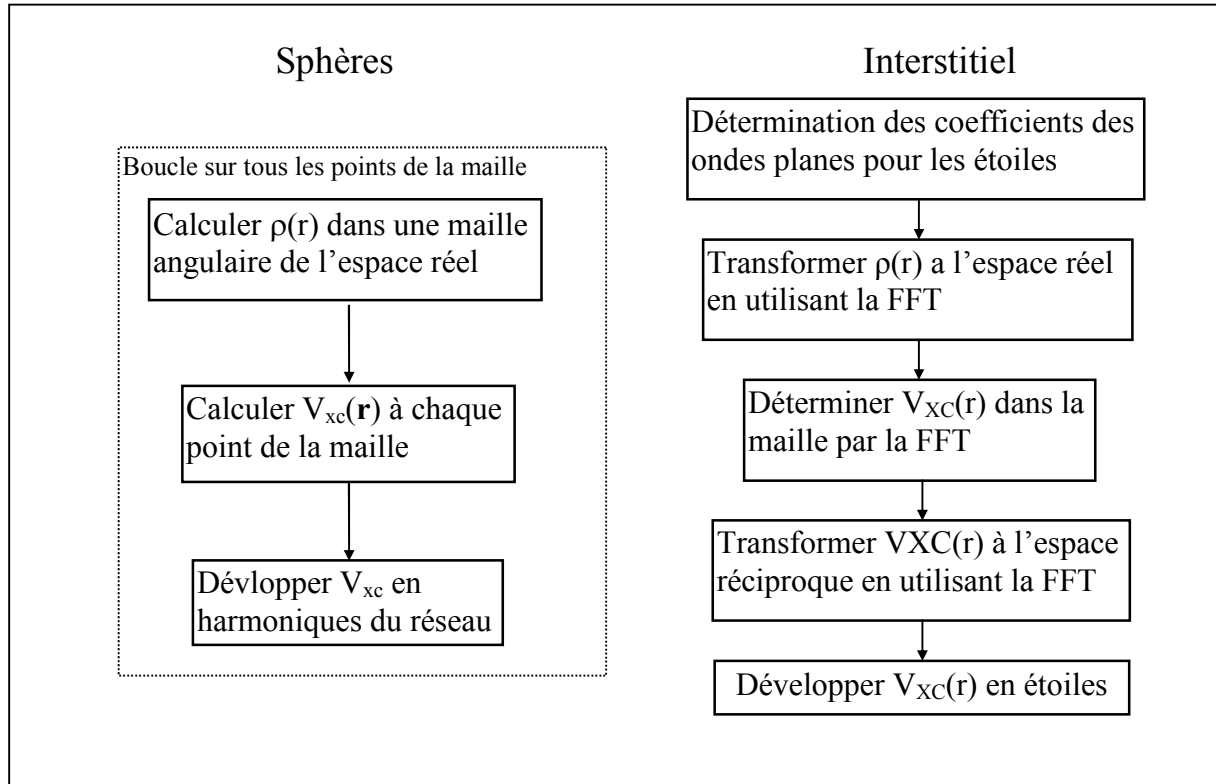


Figure III.5 : Détermination du potentiel d'échange et de corrélation.

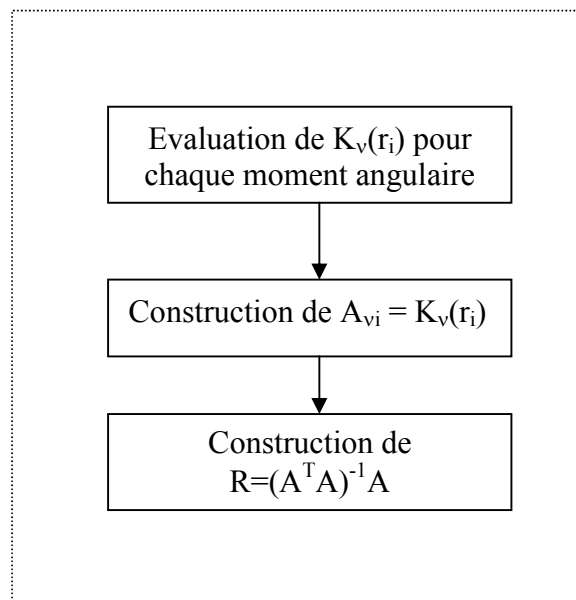


Figure III.6 : Détermination des harmoniques du réseau pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à l'intérieur des sphères.

La transformation inverse pour obtenir la représentation harmonique du réseau de V_{xc} est déterminée comme le montre la figure (III-6).

III.5 Synthèse des fonctions de base

Nous avons montré précédemment que les fonctions de base de la méthode LAPW sont des ondes planes dans la région interstitielle et une combinaison linéaire de fonctions radiales à l'intérieur des sphères avec la condition que ces fonctions radiales $u_l(r)$ et leurs dérivées $u_l'(r)$ soient continues à la limite de la sphère. Ainsi la synthèse des fonctions de base consiste à déterminer :

1- Déterminer les fonctions radiales $u_l(r)$ et leurs dérivées $u_l'(r)$.

2- Déterminer les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfait la condition aux limites.

Ces derniers fournissent un moyen simple pour la détermination des moments angulaires de coupure l_{max} et pour la représentation de la sphère de en terme d'ondes planes de coupure, G_{max} . Ceci est fait en notant qu'un l_{max} donné, permet une représentation des fonctions avec un noeud maximal de $2l_{max}$ le long du cercle autour des sphères, e.g. une distance de $2\pi R_\alpha$.

Sur un autre coté, G_{max} correspond à une onde plane. Un critère qui fonctionne en pratique revient à $R_\alpha G_{max} = l_{max}$. Les calculs LAPW sont généralement très convergeant pour une valeur de $R_\alpha G_{max}$ dans la rangée 7.5-9, avec un $l_{max} \approx 8$.

III.5.1 Construction des fonctions radiales

Dans le cas des fonctions radiales non relativiste, les, $u_{lm}(r)$ sont les solutions de l'équation radiale de Schrodinger, dans un potentiel sphérique

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (III.28)$$

Où $V(r)$ est la partie radiale de l'harmonique sphérique ($l=0$) et la condition au limite $ru_l(0)=0$ est satisfaite. La dérivée par rapport à l'énergie en fonction de $u_l(r)$ vérifie :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l'(r) = r u_l(r) \quad (III.29)$$

Ces équations différentielles peuvent être résolues dans une maille radiale en utilisant les méthodes standards du correcteur-préducteur [9]. Cependant puisque l'équation (III.28) est linéaire, la norme de $u_l(r)$ n'est pas déterminée, et $u_l' + cu_l$ est aussi une solution avec c une constante arbitraire. En pratique on applique la normalisation :

$$\int_0^{R_\alpha} [ru_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III.30})$$

l'orthogonalité de $u_l(r)$ et de $u_l'(r)$ est donné par:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 u_l(r) \dot{u}_l(r) dr = 0 \quad (\text{III.31})$$

Avec ce choix, la norme de \dot{u}_l ($\|\dot{u}_l\|$) donne une indication sur l'intervalle d'énergie sur lequel la linéarisation de l'énergie est une bonne approximation.

En Particulier, les erreurs de la linéarisation sont acceptables pour la plupart des grandeurs lorsque la condition $\|\dot{u}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$ est vérifiée, E_l étant le paramètre de l'énergie.

Plusieurs options sont disponibles, si tel choix ne peut pas être déterminé. Ces options sont :

- 1- La division de l'intervalle de l'énergie à plusieurs fenêtres, et de traiter chaque fenêtre séparément.
- 2- La relaxation de la linéarisation en utilisant l'extension en l'orbitale locale.
- 3- La réduction de la taille de la sphère et de ce fait la norme u_l est réduite.

Les deux premières options sont communément utilisées. Cependant, des nouvelles implémentations itératives de la méthode LAPW engendrent des difficultés pour diminuer la taille des bases utilisées ; la troisième méthode peut être alors une bonne alternative.

III.5.2 Fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes seulement quand l'énergie cinétique est importante. Puisque les bandes d'énergie dans les solides sont petites, ceci signifie que les effets relativistes peuvent être introduits dans les régions où le potentiel est négatif c'est à dire au voisinage du noyau, et ils sont négligés dans la région interstitielle. Donc les modifications touchent seulement les fonctions radiales à l'intérieur des sphères et par conséquent touchent les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste donc à remplacer l'équation (III.28) et (III.29) par l'équation correspondante de Dirac et sa dérivée, Il est cependant convenable à ce stade de négliger les effets spin-orbite. Koelling et Harmon [5] ont présenté une technique pour résoudre l'équation de Dirac dans un potentiel sphérique dans lequel les effets spin-orbite sont initialement négligés, mais peuvent être incorporés plus tard.

La solution de l'équation de Dirac est:

$$\phi_{nk} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{III.32})$$

Où k est le nombre quantique relativiste, $\chi_{k\mu}$ est le couplage spin-orbite à deux composants (la coordonnée radiale a été supprimée).

Koelling et Harmon ont utilisé une nouvelle fonction,

$$\phi_k = \frac{1}{2mc} g'_k \quad (\text{III.33})$$

m est la masse, et « c » est la vitesse de la lumière

et

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V)$$

(III.34)

à l'énergie E , la solution est réécrite avec des nombres quantiques usuels (lm) comme:

$$\Phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{III.35})$$

Où χ_s est la composante spin-orbite non relativiste.

En définissant, $P_l = rg_l$ et $Q_l = rc\phi_l$ les équations relativistes scalaires deviennent:

$$P_l = 2MQ_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{III.36})$$

et

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{III.37})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement comme dans le cas de l'équation de schrodinger non relativiste (e.g. la méthode correcteur-prédicteur) donnant une condition aux limites,

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{\left(\frac{2Z}{c} \right)} \quad (\text{III.38})$$

Le terme spin-orbite peut être incluse en ajoutant $-\left(\frac{V'}{4M^2c^2} \right) (k+1)P$ au coté droit de l'équation (III.37). La dérivée par rapport à l'énergie est analogue au cas non relativiste.

$$\dot{P}_l = 2 \left(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l \right) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{III.39})$$

Et

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{III.40})$$

A partir de la solution de P_l et Q_l , les grande et les petits composants, g_l et f_l peuvent être déterminés en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l . Les deux composantes sont utilisées pour le calcul de la densité de charge. Ainsi, la quantité qui remplace u_l^2 dans l'équation (III.30) de normalisation est $g^2 + f^2$.

III.5.3 Les a_{lm} et b_{lm}

Comme mentionné précédemment, les fonctions de base sont construites de telle façon à ce qu'elles soient continues aux limites de la sphère jusqu'aux premières dérivées. Ces conditions déterminent les coefficients $a_{lm}(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ et $b_{lm}(\mathbf{k}+\mathbf{G})$ des ondes planes. Dans le but de réaliser ceci, il faut utiliser :

- 1- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes (équation III.21).
- 2- La valeur et la dérivée radiale de u_l et u'_l à la limite de la sphère.

La continuité des composantes l_m à $l = l_{\max}$ assure que la dérivée angulaire est continue jusqu'à $l_{\max}-1$.

Dans les cas où il y a deux atomes par cellule unitaire tel le cas du carbone (Diamant), il convient de ne pas utiliser le système des coordonnées globales pour les Y_{lm} . les coordonnées sont transformées par rotation autour du centre en utilisant la partie rotationnelle R , (l'équation III.10) de l'opération du groupe d'espace qui génère l'atome équivalent à partir de l'atome représentatif. Puisque la rotation est aussi utilisée pour la représentation des harmoniques sphériques, ceci simplifie la construction de la densité de charge.

Ainsi nous obtenons :

$$\frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} e^{i(k+G).r} = \frac{4\pi^{l/2}}{\Omega^{\frac{1}{2}}} e^{i(k+G).r_{\alpha}} \times \sum_{lm} j_l(|k+G||r-r_{\alpha}|) Y_{lm}^*(R(k+G)) Y_{lm}(R(r-r_{\alpha})) \quad (\text{III.41})$$

qui est réécrite en termes de facteur de structure $F_{lm,\alpha}(k+G)$:

$$\frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} e^{i(k+G).r} = \frac{1}{R_{\alpha}^2} \sum_{lm} F_{lm,\alpha}(k+G) j_l(|k+G||r-r_{\alpha}|) Y_{lm}(R(r-r_{\alpha})) \quad (\text{III.42})$$

Où r_{α} est la position de la sphère, R_{α} est le rayon de la sphère. Dans la dernière équation, toute la dépendance radiale est explicitement contenue dans l'argument de la fonction de Bessel, et donc la dérivée radiale est donnée par une expression similaire mais qui contient j_l' à la place de j_l .

Rappelons que les fonctions de bases pour r à l'intérieur de la sphère, α sont données par:

$$\phi_{k+G}(r) = \sum_{lm} Y_{lm}(R(r-r_{\alpha})) \times \left[a_{lm} u_l(|r-r_{\alpha}|) + b_{lm} u_{l+1}(|r-r_{\alpha}|) \right] \quad (\text{III.43})$$

En utilisant les conditions aux limites pour déterminer a_{lm} et b_{lm} il nous faudrait résoudre un système linéaire de (2×2) .

III.6 Synthèse de l'Hamiltonien et des matrices de chevauchement

Les éléments de la matrice, $H_{G,G'}$ et $S_{G,G'}$ (hamiltonien et la matrice de chevauchement) s'écrivent :

$$S_{G,G'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{III.44})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{III.45})$$

$S_{G,G'}$ peut être décomposé en deux composantes interstitielles et sphériques et $H_{G,G'}$ est décomposée en termes sphériques (énergie cinétique et la composante $l=0$ du potentiel) et en termes non sphériques.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G).r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{III.46})$$

et

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k).r} [T + V_{pw}] e^{i(G'+k).r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{III.47})$$

Où T est l'opérateur de l'énergie cinétique, les $S_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions du chevauchement de la sphère, α , $H_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions sphériques à l'hamiltonien, $V_{\alpha}^{NS}(G, G')$ sont les contributions $l \neq 0$ du potentiel et $\Theta(\mathbf{r})$ est la fonction pat, elle est égale à l'unité à l'intérieur de la sphère et égale à zéro dans la région interstitielle.

III.7. Détermination de la densité de charge

La densité de charge de valence comprend deux composants: la charge interstitielle représentée par les étoiles et la charge sphérique représentée par les harmoniques du réseau dans une grille radiale. Elles sont déterminées de la manière suivante :

III.7.1 La Densité interstitielle

La densité de charge interstitielle est donnée par:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_S a_S \Phi_S(r) = \sum_G C_G e^{iGr} \\ &= \sum_{kj} W(k,j) \sum_{GG'} \phi_{G,k,j}^* \phi_{G',k,j} e^{i(G-G)r} \end{aligned} \quad (III.48)$$

a_S : sont les coefficients des étoiles et C_G sont les coefficients des ondes planes correspondantes.

$\phi_{G,k,j}$: sont les coefficients des vecteurs propres et J sont les indices des bandes, W est le poids qui inclue à la fois le poids du point k et le facteur d'occupation (le facteur de Fermi) et la somme sur (k) est sur toute la zone de Brillouin.

La procédure pour calculer les a_S , est montrée dans la figure (III.7). Les a_S sont calculés en utilisant l'expression :

$$a_S = \sum_m \phi_m^* C_G \quad (III.49)$$

Où les ϕ_m sont les phases et la somme est sur toutes les composantes des étoiles, S .

La double somme sur G et G' qui apparaît dans la dernière l'équation (III.48) peut être évitée en transférant la fonction d'onde interstitielle à l'espace réel et ceci à travers la FFT.

III.7.2 La Densité sphérique

La densité de charge dans la sphère est donnée par l'expression suivante:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_V \rho_V(r) K_V(r) = \sum_{kj} W(k,j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \\ & \left\{ \begin{aligned} & \hat{a}_{lm}^*(G) a_{rml}(G) u_l(r) u_r(r) + \\ & \hat{b}_{lm}^*(G) a_{rml}(G) \dot{u}_l(r) u_r(r) + \\ & \hat{a}_{lm}^*(G) b_{rml}(G) u_l(r) \dot{u}_r(r) + \\ & \hat{b}_{lm}^*(G) b_{rml}(G) \dot{u}_l(r) \dot{u}_r(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{lm}(r) \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (III.50)$$

La densité de charge dans les sphères est déterminée sur les mailles radiales par les coefficients de développement des harmoniques du réseau. Comme pour la densité interstitielle, les densités sphériques sont construites à partir des vecteurs propres dans la zone de Brillouin (IBZ).

La projection, P_V du terme $Y_{lm}^*(r) Y_{lm}(r)$ dans K_V est donnée en termes de coefficients de Gaunts

par:
$$P_V = C_{v,m-m}^* G_{l_1 l_2 m m m m} \quad (III.51)$$

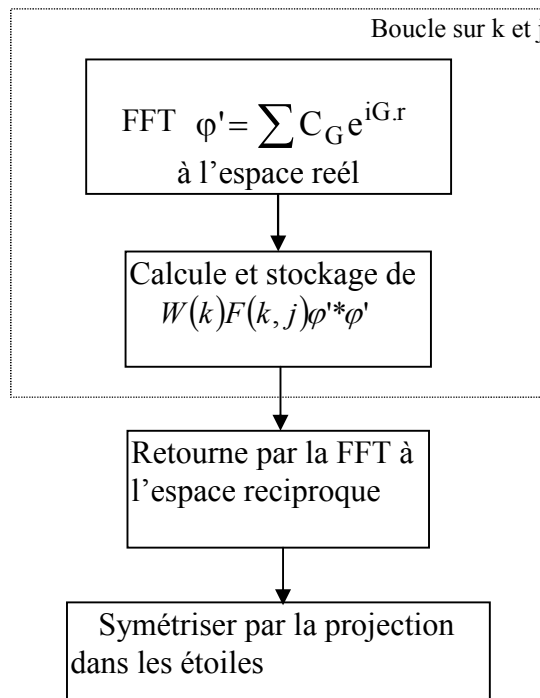


Figure III.7 Calcul de la densité de charge interstitielle.

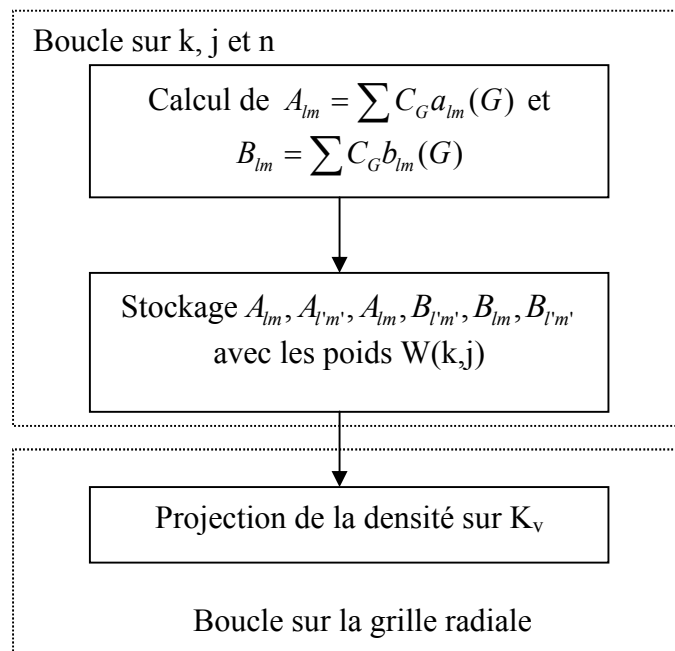


Figure III.8 La détermination de la densité de charge de la sphère.

Où les $C_{v,m}$ sont comme dans l'équation (I-41) et l'indice de l'atome est supprimé. Pour les réseaux de haute symétrie, plusieurs combinaisons de lm et $l'm'$ ne peuvent pas contribuer à cause des restrictions pour les coefficients de Gaunt non nuls.

III.8 Le code WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2K [10], un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [11]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [12], les surfaces des métaux de transition [13], les oxydes non ferromagnétiques [14] ainsi que le gradient du champ électrique [15].

L'organigramme de celui ci est représenté schématiquement dans la figure III.9. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K 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 programme permettant de vérifier la 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.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : 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-consistant) : 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 détermine le potentiel.

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 coeur.

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

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

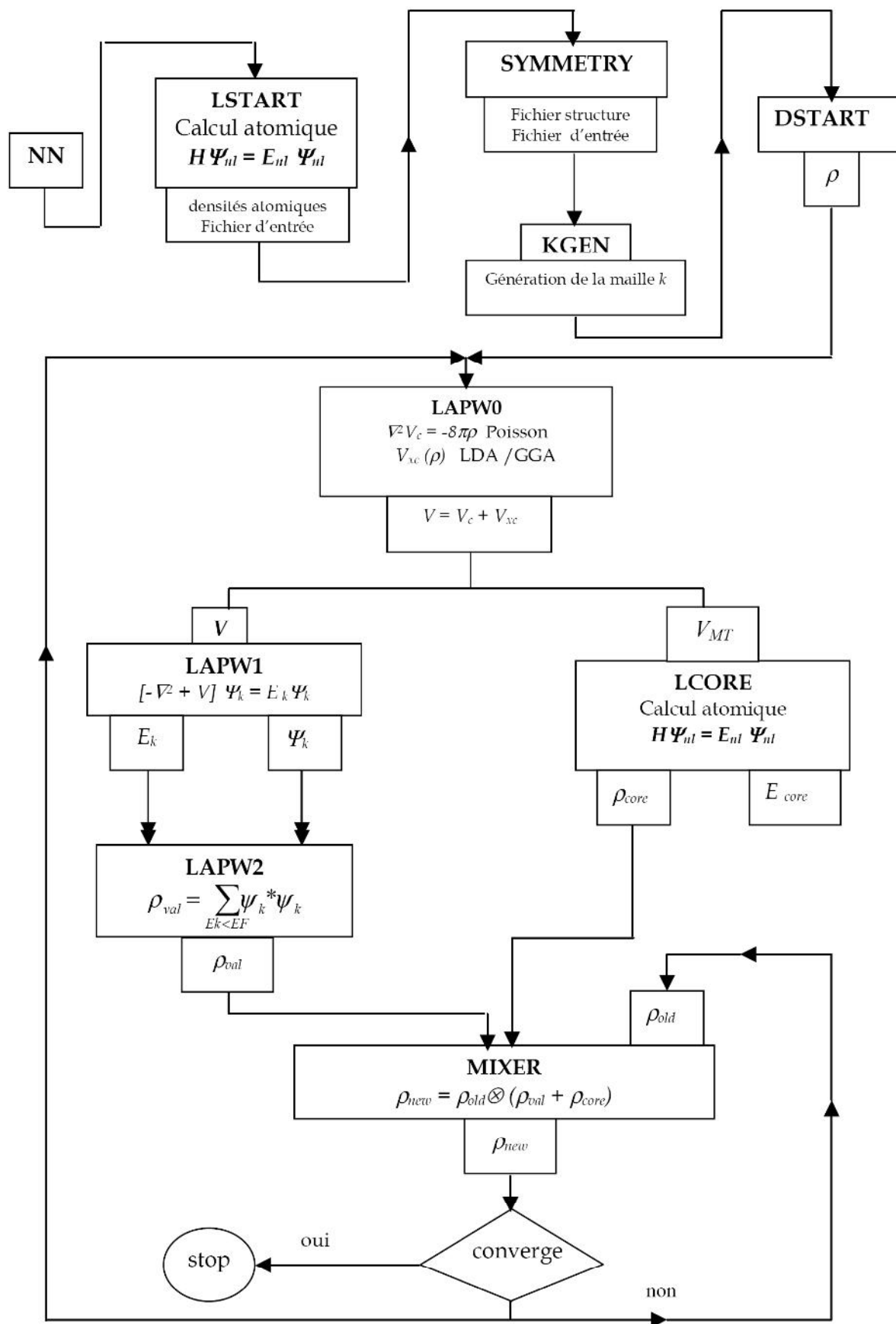


Figure III.9 : L'organigramme du code WIEN2K.

References :

- [1] D. Singh, *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method 2^{ed} edition* , (2006).
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [3] J. C. Slater. *Advances in Quantum Chemistry*. **1**, 35 (1964).
- [4] H.Bross, G. Bohn, G. Meister, W. Schube and H.Stor, Phys. Rev. B. **2**, 3098 (1970).
- [5] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. **C. 10**, 3107 (1977).
- [6] O. K. Andersen, Solide State Commun. **13**, 133 (1973); Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [8] M. J. Weinert, Math Phys. **22**, 2433 (1981).
- [9] W. H. Press, B.P.Flannery, S.A.Teukolsky, and W.T.Vatterling, *Numerical Recipes* (cambridge university Press Cambridge) (1986).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, (2001). ISBN 3 - 9501031-1-2
- [11] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University
- [12] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, “*Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuO*”, Phys. Rev. B. **42**, 2051, (1990).
- [13] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, “*Frustrated H-induced instability of Mo(110)*”, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387, (1995).
- [14] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, “*The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface : Evidence for domains of distinctchemistry*”, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038, (1998).
- [15] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, “*Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe*”, Phys. Rev. Lett., **75**, 3545, (1995).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, **WIEN97**, (Technical University, Vienna , (1997).

Chapitre IV :

Résultats et interprétation

Chapitre IV : Résultats et interprétation

IV-1.1 Détails de calcul

Dans ce mémoire, nous avons effectué des calculs scalaires-relativistes, en utilisant la méthode FP-LAPW qui est représentée par le programme wien2k développé par Blaha et Schwarz et leurs collaborateurs [1].

Dans La méthode FP-LAPW les fonctions de base sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin) et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région muffin-tin le développement radial en l du potentiel non-sphérique est effectué jusqu'à la valeur $l_{\max}=10$. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un paramètre de coupure de $R_{\text{mt}}*K_{\max}=7.5$ où R_{mt} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{\max} le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque.

Pour les terre rares, nous avons utilisé la configuration trivalente des ions terres rares ; observée expérimentalement [21, 22, 24, 29, 31-35] : Eu (Xe) $4f^6 5d^1 6s^2$, Gd (Xe) $4f^7 5d^1 6s^2$, Tb (Xe) $4f^8 5d^1 6s^2$, Dy (Xe) $4f^9 5d^1 6s^2$, Ho (Xe) $4f^{10} 5d^1 6s^2$, Er (Xe) $4f^{11} 5d^1 6s^2$, Tm (Xe) $4f^{12} 5d^1 6s^2$.

Dans ces calculs, nous avons traité les états Zn ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$), O ($1s^1$) et RE ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}$) comme étant des états de cœur et les états du Zn ($3d^{10}, 4s^2$), O ($2s^2, 2p^6$) et RE ($5s^2, 5p^6, 5d^1, 4f^n, 6s^2$) comme étant des états de valence.

Pour les binaires, ZnO et REO, nous avons utilisé les rayons muffin-tin (MT), R_{mt} , de 2.1, 1.5 et 2.3 Bohr, respectivement pour le zinc, l'oxygène et les terre-rares. Pour les ternaires nous avons utilisé des rayons de 2.1, 1.5 et 2.2 Bohr, pour le Zn, O et RE, respectivement.

Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrées par Pedrew et Wang [2] dans l'étude du l'oxyde du Zinc (ZnO). Alors que pour les oxydes des terres rares REO et les ternaires $\text{RE}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (RE=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm) nous avons utilisé la LSDA avec le potentiel d'Hubbard (LSDA+U) pour le traitement des fortes corrélations des ions terres rares. Les paramètres U-J ont été calculé avec la méthode APW pour les ions terre-rares en suivant la procédure décrite par Madsen et Novak [3]. Les valeurs obtenues sont groupés dans le tableau IV.1.

Tous les binaires ont été étudiés dans la structure wurtzite (B4) (Fig. IV.1.a). La cellule unité est un hexagonal contenant 4 atomes positionnés à : (X=Zn, RE) $X(1/3, 2/3, 0)$, $(2/3, 1/3, \eta/2)$ et

$O(1/3, 2/3, \eta u)$, $(2/3, 1/3, \eta(u+1/2))$, avec $\eta=c/a$ et u le paramètre interne qui représente l'emplacement de l'anion (O) par rapport au cation (X).

Pour modéliser les ternaires $Re_{0.125}Zn_{0.875}O$ dans la structure wurtzite (WZ), nous avons utilisé une super-cellule de 32 atomes ($Re_2Zn_{14}O_{16}$), elle correspond à une super-cellule $2 \times 2 \times 2$ (Fig. IV.1.b), soit deux fois la taille de la cellule unité dans les trois directions.

L'intégration sur k dans la zone de Brillouin a été effectuée, en utilisant le schéma de Monkroost et Pack [4]. On a utilisé une grille de $13 \times 13 \times 6$ qui donne 84 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin pour les binaires et une grille de $3 \times 3 \times 2$ qui donne 10 points spéciaux pour les ternaires.

IV.1.2 Optimisation Structurale

L'optimisation des binaires et des ternaires dans la phase wurtzite s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction de trois paramètres : le paramètre interne u , le rapport c/a et le volume V . On procède de la manière suivante :

En premier, on détermine le paramètre u de l'équilibre u_{eq} pour un volume et un rapport (c/a) spécifique, après cela en utilisant le u_{eq} on optimise le rapport c/a pour obtenir $(c/a)_{eq}$ correspondant à (V, u_{eq}) ; ensuite en utilisant les paramètres u_{eq} et $(c/a)_{eq}$ on optimise le volume. Les paramètres du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation du Murnaghan [6] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = \frac{BV}{E'} \left| \left(\frac{V_c}{V} \right)^{E'} - 1 \right| + cst \quad (IV.1)$$

V_0 est le volume de l'état fondamental. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{Tot}(a)$, par l'équation :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{E_0 P}{E_0} \right)^{-\frac{1}{E'}} \quad (IV.2)$$

Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV.3)$$

La dérive du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{E_0}{E'(E'-1)} \left| V \left(\frac{V_c}{V} \right)^{E'} - V_0 \right| + \frac{E_0}{E'} (V - V_0) \quad (IV.4)$$

Tableau IV.1 : Les paramètres U-J calculés pour les $RE_{0.125}Zn_{0.875}O$.

	U-J (eV)	D'autres calculs ^a
Eu_{0.125}Zn_{0.875}O	8.19	6.8
Gd_{0.125}Zn_{0.875}O	7.2096	6.00
Tb_{0.125}Zn_{0.875}O	7.2121	5.30
Dy_{0.125}Zn_{0.875}O	7.467	5.40
Ho_{0.125}Zn_{0.875}O	7.62	5.40
Er_{0.125}Zn_{0.875}O	7.77	5.40
Tm_{0.125}Zn_{0.875}O	7.92	5.40

^aRéférence [5].

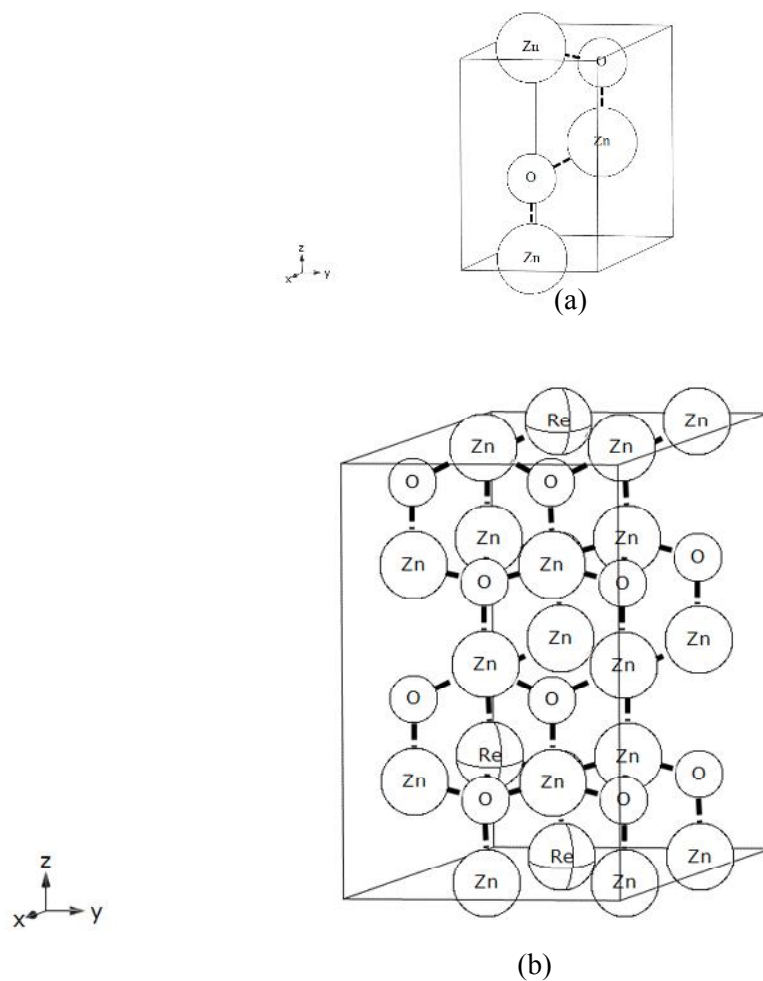


Figure IV.1 : Structures cristallines (a) wurtzite et (b) super-cellule (2×2×2) WZ.

IV-2. Les binaires

IV-2.1. Les propriétés structurales

Pour mieux comprendre les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires, nous avons jugé utile de commencer par le calcul des propriétés structurales du ZnO et des monoxydes des terres rares : EuO, GdO, TbO, DyO, HoO, ErO et TmO dans la structure wurtzite. Les valeurs calculées des paramètres structurales : les paramètres du réseau a et c , le rapport c/a , le paramètre interne u , le produit $u \cdot c/a$, le module de compressibilité B et sa dérivée B' sont reportés dans le tableau IV.2.

Pour le ZnO, nous avons estimé le paramètre du réseau a à 3.21 Å et le rapport c/a à 1.616. Nos résultats sont en bon accord avec d'autres études théorique [10,11] et légèrement sous-estimé par rapport aux résultats expérimentaux [8,9] (de ~1.26%), à cause de l'utilisation de la LDA. L'application de cette dernière donne aussi un module de compressibilité B surestimé.

L'étude des monoxydes de terre rares dans la structure WZ dans la phase ferromagnétique est purement hypothétique, car en réalité les sesquioxydes de terres rares RE_2O_3 adoptent trois types de structures différentes [12]. Les RE légers cristallisent dans la structure hexagonale La_2O_3 (type A, groupe d'espace $P\bar{3}m1$, n° 164) tandis que les RE lourds cristallisent dans la structure cubique Mn_2O_3 (type C, groupe d'espace $Ia\bar{3}$, n° 206), également connus par la structure de bixbyite. Les autres RE se trouvent soit dans la structure du type C ou du type B qui est une déformation de la structure monoclinique de type C. La transition entre les trois structures se réalise sous l'effet de différentes valeurs de températures et de pressions.

D'après l'analyse des résultats obtenus et qui sont tracé dans les figures (IV.2 et IV.3), les éléments de RE peuvent se scinder en deux groupes distincts [Eu-Dy] et [Ho-Tm], où pour chacun deux les paramètres du réseau a et c diminuent avec l'augmentation du nombre atomique Z (Fig. IV.2), contrairement au module de compressibilité.

Du point de vue de la littérature, nous sommes à notre connaissance les premiers à avoir étudié ces monoxydes de terre rares dans la structure hypothétique wurtzite, tout en considérant l'état ferromagnétique en utilisant LSDA+U.

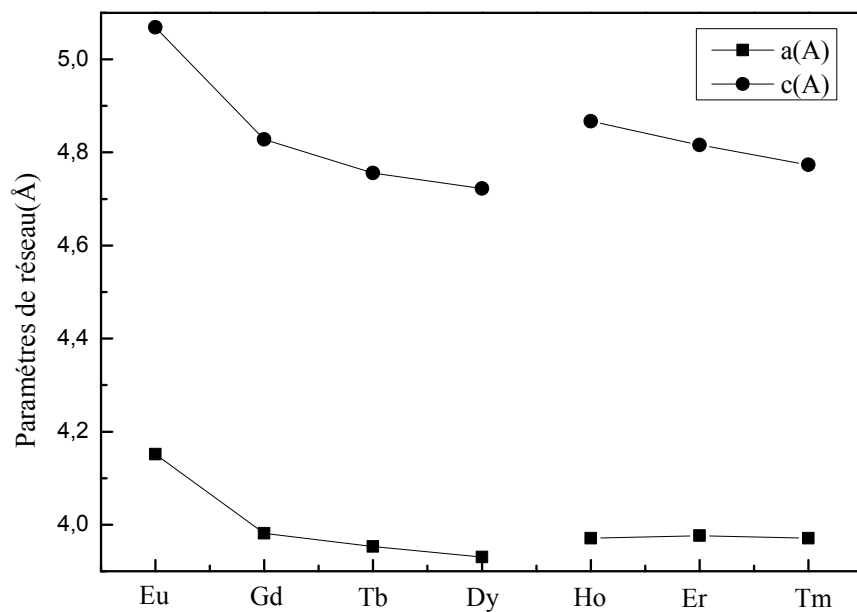


Figure IV.2 : Variation des paramètres du réseau a et c des REO en fonction de numéro atomique Z de la terre rare.

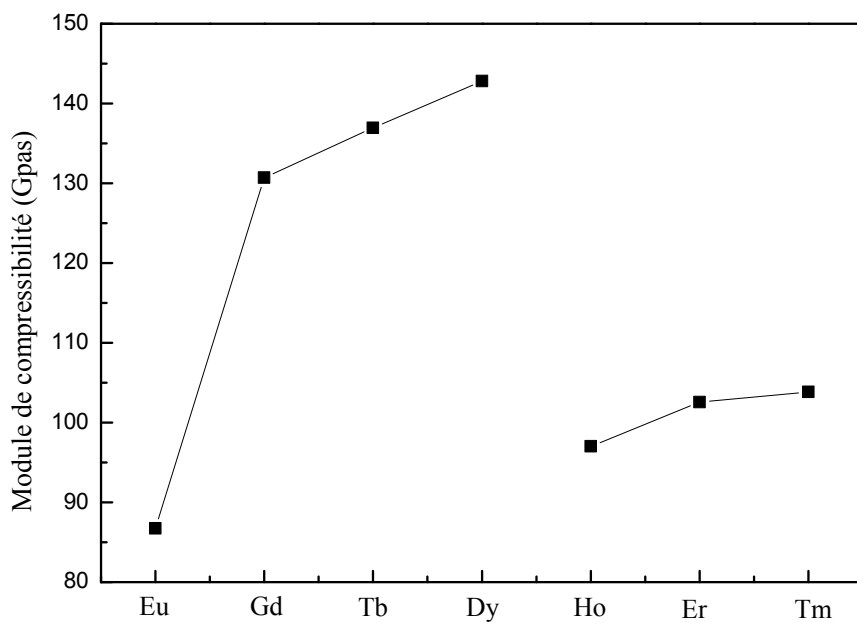


Figure IV.3 : Variation du module de compressibilité B des REO en fonction du numéro atomique Z de la terre rare.

Tableau IV.2 : Les paramètres du réseau a et c , le rapport c/a , le paramètre interne u , le produit $u \cdot c/a$, le module de compressibilité B et sa dérivée B' du ZnO et REO (RE=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm) dans la structure wurtzite.

		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	u	$u \cdot c/a$	B (GPa)	B'
ZnO	Notre Calc.	3.21	5.184	1.615	0.378	0,61047	170.82	4.56
	Expt.	3.2509 ^a , 3.2498 ^b	5.2076 ^a , 5.2066 ^b	1.602 ^a , 1.602 ^b			142.6 ^b	3.6 ^b
	D'autres Calc.	3.205 ^c , 3.186 ^d	5.151 ^c , 5.150 ^d	1.607 ^c , 1.62 ^d	0.381 ^c	0.6122 ^c	155 ^c , 176.9 ^d	
EuO	Notre Calc.	4.15	5.07	1.221	0.50	0,6105	86.72	4.33
GdO	Notre Calc.	3.98	4.83	1.213	0.50	0,6065	130.69	3.85
TbO	Notre Calc.	3.95	4.75	1.203	0.50	0,6015	136.92	4.46
DyO	Notre Calc.	3.93	4.72	1.202	0.50	0,601	142.82	4.28
HoO	Notre Calc.	3.971	4.87	1.226	0.50	0,613	97.01	4.58
ErO	Notre Calc.	3.976	4.81	1.211	0.50	0,6055	102.57	3.99
TmO	Notre Calc.	3.97	4.77	1.202	0.50	0,601	103.8394	4.48

^aRéférence [8].

^bRéférence [9].

^cRéférence [10].

^dRéférence [11].

Expérimentalement Kisi *et al.* [13] ont montré qu'il existe une corrélation entre u et c/a pour le ZnO et ZnS, quantifiée par le produit $u \cdot c/a$ et qui est proche de la valeur idéal $\sqrt{3/8}$. D'après le tableau nos valeurs pour tous les monoxydes étudiés se situent autour de cette valeur idéale.

IV-2.2. Les propriétés électroniques

Nous avons utilisé les paramètres structuraux du réseau d'équilibre déjà obtenues pour calculer les propriétés électroniques dans la phase ferromagnétique (FM). Les structures de bandes et les densités d'états sont représentées dans les figures [IV.4-5 et IV.6-7] par rapport au niveau de Fermi E_F qui coïncide avec l'origine des énergies. La direction \uparrow est celle des spins majoritaires et \downarrow est celle des spins minoritaires.

ZnO

Pour le ZnO, la structure de bande (Fig. IV.4) montre que c'est un semi-conducteur à gap direct en Γ estimé à 0.79 eV. Cette valeur est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale (de 3.32 eV [15]) à cause de l'utilisation de la LDA. La densité d'états totale et partielle (Fig. IV.6), montre que le bas de la bande de valence, de -18 à -17 eV, est dominé par les états 2s-O. Les bandes qui suivent (de -7 à -4 eV) dérivent principalement des états 3d-Zn avec une contribution moins importante des états 2p-O. Ces états 3d-Zn sont marqués par la présence de deux pics aigus dans la densité d'états et donnent lieu à deux groupes de bandes en Γ (Fig. IV.4). Le sommet de la bande de valence (de -4 à 0 eV) est caractérisé par une hybridation entre les états 3d-Zn et 2p-O. Nos résultats sont en général, en bon accord avec d'autres calculs récents de premier principe [36-38] y compris ceux de Yaakob *et al.* [11] et Massidda *et al.* [14].

EuO

D'après la littérature, le monoxyde d'Europium, EuO, dans sa forme pure est un isolant qui se stabilise dans la configuration FM et qui cristallise dans la structure NaCl et dont le gap d'absorption optique de 0.95 eV à 0° K, augmente de façon monotone jusqu'à atteindre 1.12 eV à une température de 300° K [16].

Les structures de bande à spin polarisé du EuO présentés dans la (Fig. IV.4) montrent que le EuO dans la structure wurtzite est un semi-conducteur à gap direct en Γ pour les deux directions de spin. Il a été estimé à 0.74 et 2.81 eV, respectivement, pour les spins haut et bas.

Les densités d'états (Fig. IV.6) à spin polarisé, montrent que le bas de la bande de valence de -20 à -14 eV est principalement constitué par les états 2s-O avec la contribution des états 4p-Eu. Pour les deux directions de spin, les états 2p-O sont situés entre -4 et -2 eV. Les états 4f-Eu des spins majoritaires sont remplis et forment le sommet la bande de valence puisqu' ils sont situés à -1 eV. Pour ce qui est des états 4f-Eu des spins minoritaires, ils sont totalement inoccupés et se situent dans la bande de conduction.

Contrairement aux états 3d des métaux de transition, les états 5d-Eu sont complètement inoccupés dans la bande de conduction puisqu' ils ont une énergie élevée.

GdO

Les structures de bandes à spin polarisé du GdO FM (Fig. IV.4) montrent que c'est un métal dans la structure wurtzite. Les densités totales et partielles du GdO (Fig. IV.7) montrent que le bas de la bande valence est constitué des états 2s-O. Les états 4f des spins majoritaires, localisés aux environs de -9 eV au-dessous des états p d'oxygène sont totalement remplis. Les états 4f des spins minoritaires et qui sont totalement inoccupés se situent à 3 eV au-dessus du niveau de Fermi.

Les états 2p-O occupent la même région d'énergie qui s'entend de ~ -7.2 eV jusqu'à ~ -5 eV pour les deux directions de spin.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux effectués par la même méthode de premier principe FP-LAPW mais utilisent la méthode GGA+U [18]. Notons que ce cas est similaire à celui de GdN, où les états 4f des spins majoritaires sont aussi localisés au-dessous des états 2p d'oxygène [19].

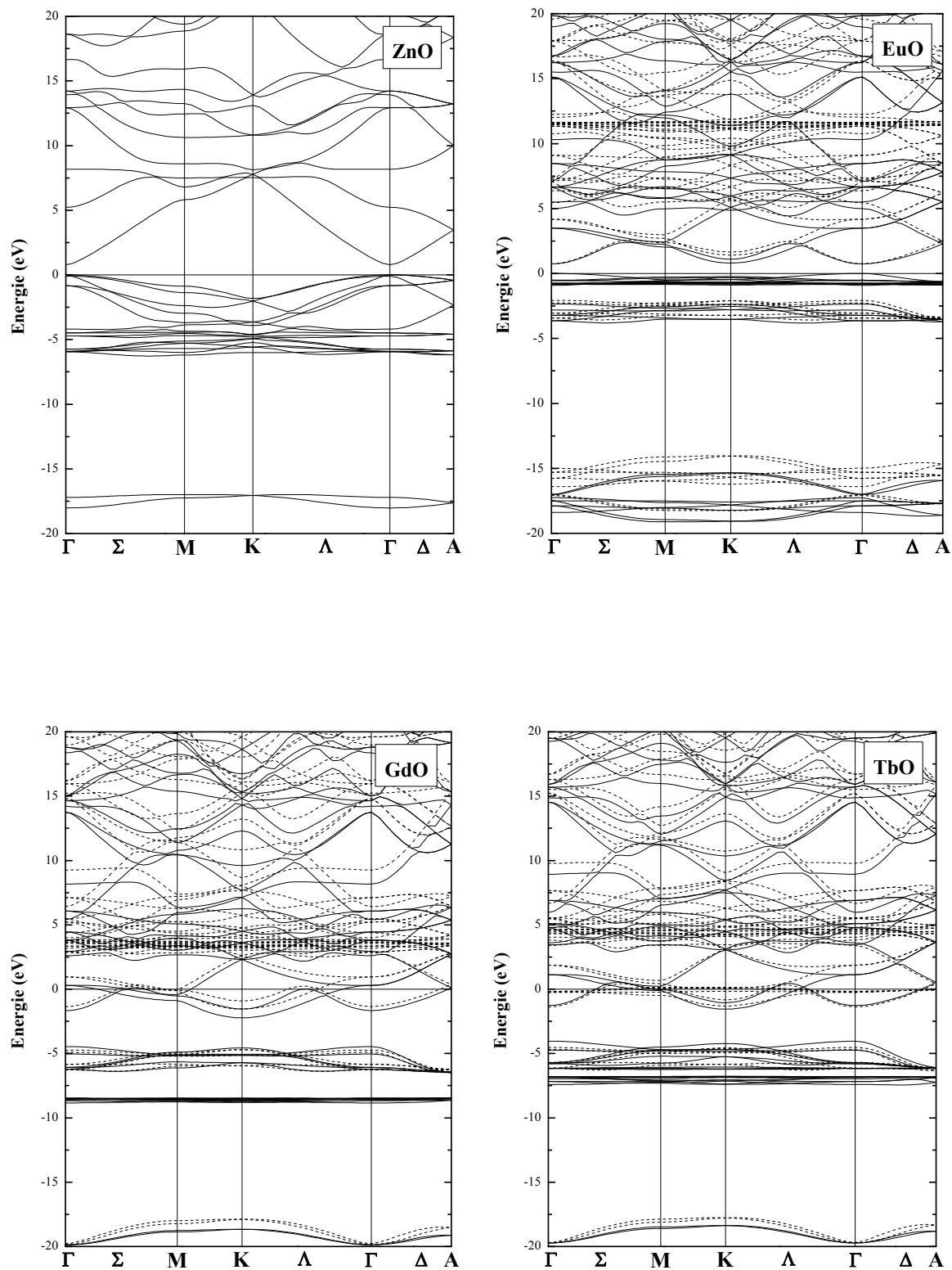


Figure IV.4: Structures de bandes du ZnO, EuO, GdO et TbO dans la phase ferromagnétique, par rapport au niveau de Fermi. Les spins majoritaires (en trait continu), les spins minoritaires (en trait discontinu).

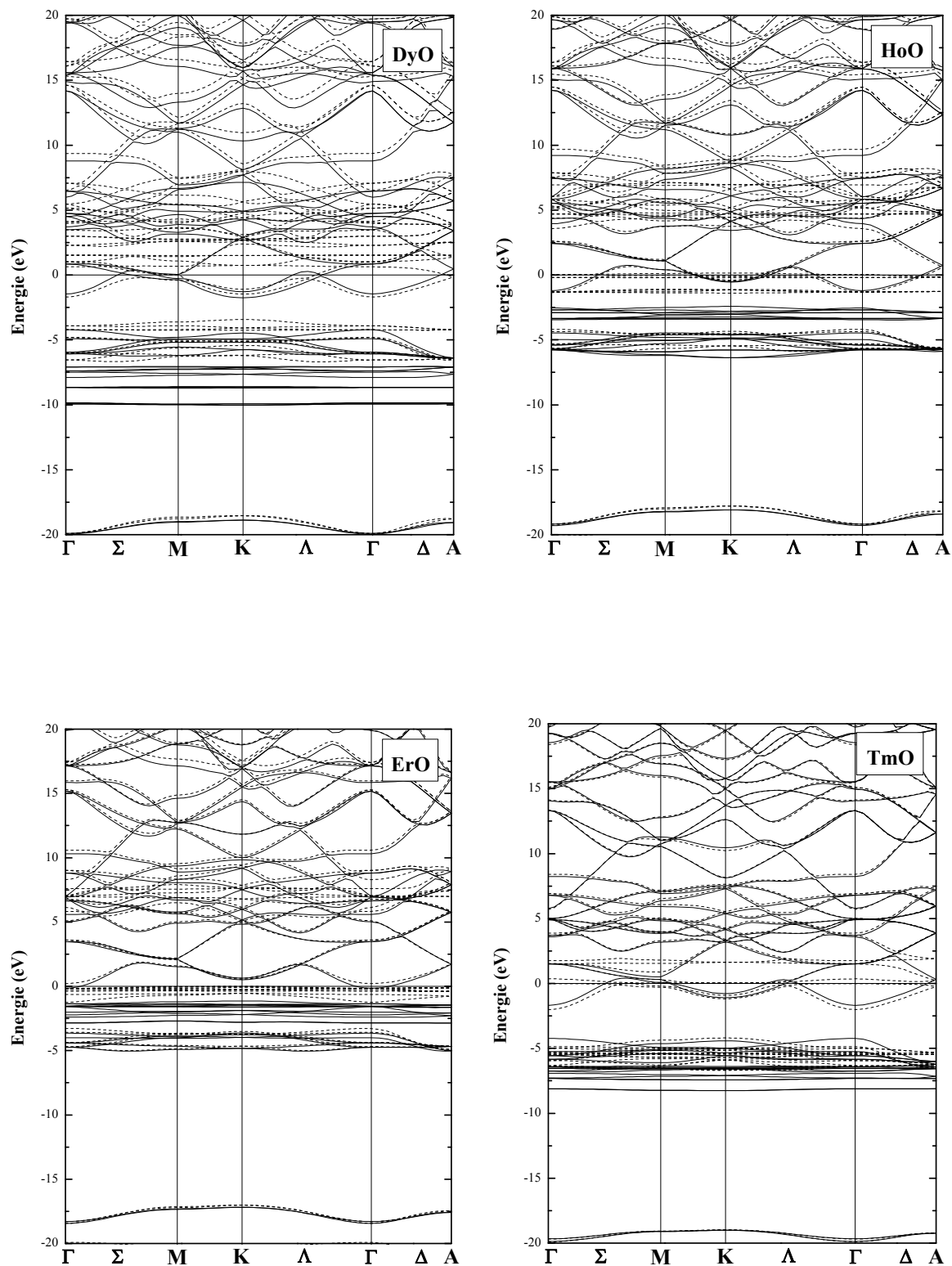


Figure IV.5: Structures de bandes du DyO, HoO, ErO et TmO dans la phase ferromagnétique, par rapport au niveau de Fermi. Les spins majoritaires (en trait continu), les spins minoritaires (en trait discontinu).

REO (RE = Tb, Dy, Ho, Er et Tm) :

Les structures de bandes des REO (RE = Tb, Dy, Ho, Er et Tm) présentés dans les figures (IV.4 et IV.5) montrent que tous les REO à l'exception du EuO montrent un caractère métallique. Le EuO est un semi-conducteur avec un gap direct en Γ pour les deux directions de spin.

Les densités totales et partielles (Fig. IV.4) montrent que pour tous les REO le bas de la bande de valence, de -20 à -16 eV est constitué des états 2s-O, tandis que les états 2p-O se situent entre \sim -8 et -4 eV. Pour le TbO, HoO et TmO les états 2p-O s'hybrident avec les états 4f-RE dans la direction des spins majoritaires.

L'analyse des densités totales et partielles a permis de montrer que la localisation des états 4f-RE et leurs hybridation avec d'autres états sont spécifiques à chaque matériau.

Pour le TbO, les états 4f des spins majoritaires s'hybrident avec les états 2p-O dans la région d'énergie localisé entre -7.8 eV jusqu'à \sim -4 eV. Pour les états 4f de spins minoritaires, leur présence se manifeste par la présence de deux pics dont le premier coïncide avec le niveau de Fermi et le deuxième est localisé aux environs de \sim 4.eV. Les états 5d-Tb hautement énergétiques, sont vides dans la bande de conduction des spins majoritaires.

Pour le DyO, les états des spins majoritaires se distinguent par la présence de 3 pics localisés en dessous des états 2p-O dont les deux premiers sont localisés à \sim -10 eV et -9 eV; ils sont étroits et indépendants quant au troisième pic localisé à \sim -7 eV, il présente une interaction avec les états 2p-O. Pour les spins minoritaires, les états 4f complètement remplis se distinguent par la présence d'un pic très étroit au-dessous du niveau de Fermi (\sim -4 eV) et qui est complètement séparés des états 2p-O. Les états 4f-Dy vides des spins minoritaires sont localisés au-dessus du niveau de Fermi et leur présence se manifeste par deux pics à \sim 1.8 eV et \sim 3 eV.

Pour le HoO, les états 4f des spins majoritaires se divisent en deux groupes. Le premier s'hybride avec les états 2p-O et le deuxième est localisé au-dessous du niveau Fermi. Pour les états 4f totalement vides des spins minoritaires, leur présence se manifeste par deux pics, dont le premier est localisé à \sim -1 eV et le deuxième coïncide avec le niveau de Fermi.

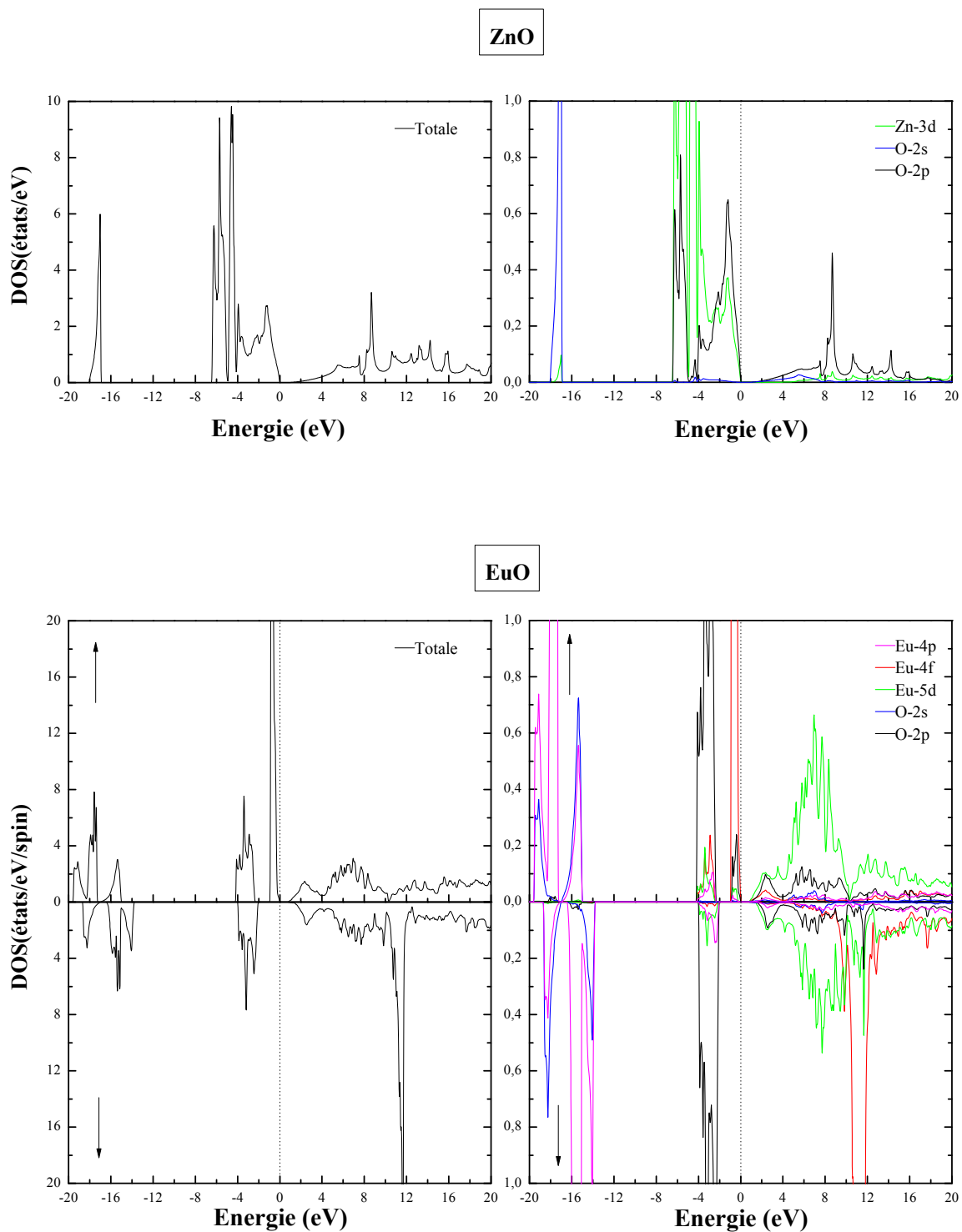


Figure IV.6: Densités d'états totale et partielle du ZnO et EuO, relative au niveau de Fermi.

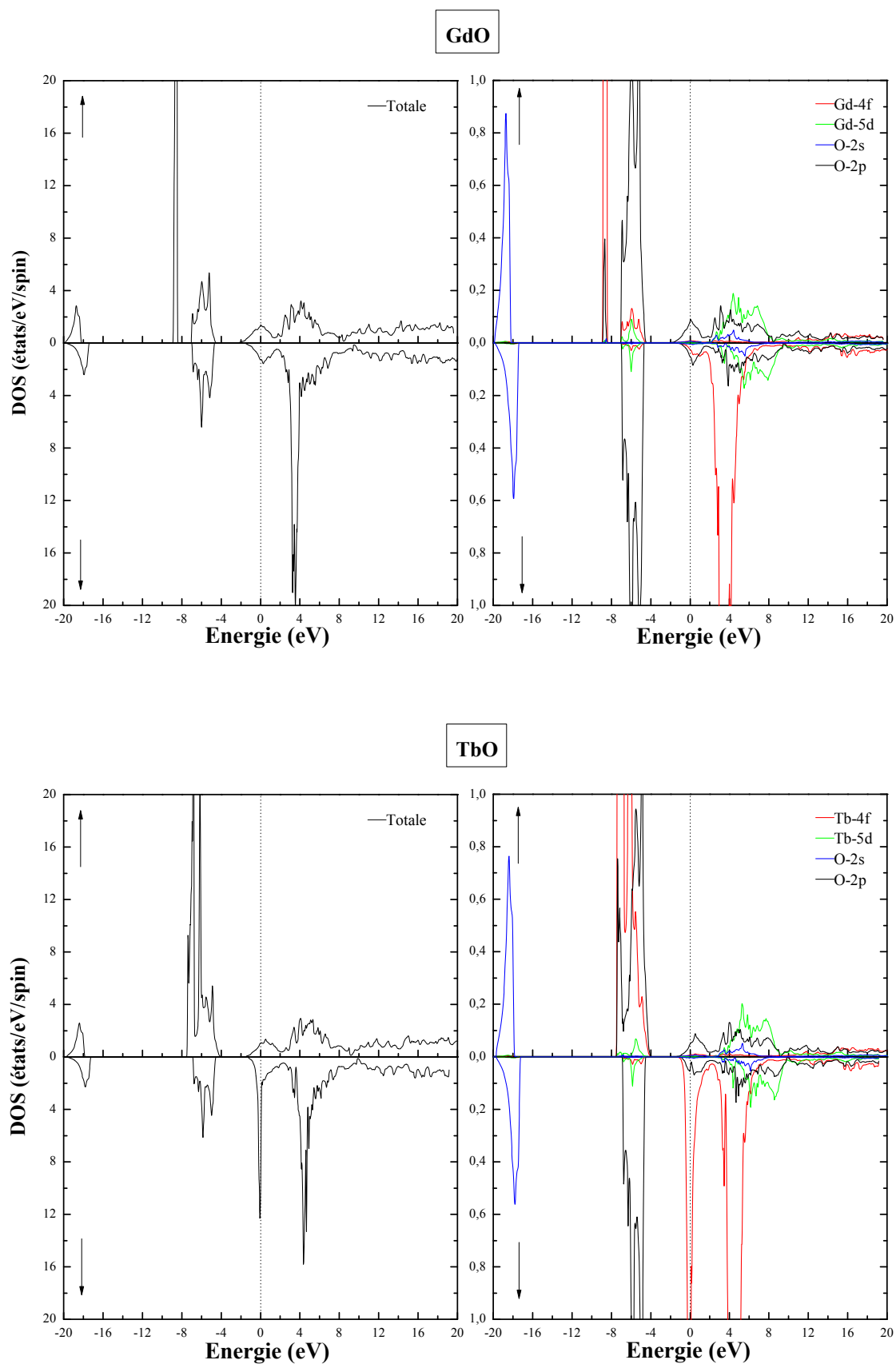


Figure IV.7: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du GdO et TbO, relative au niveau de Fermi.

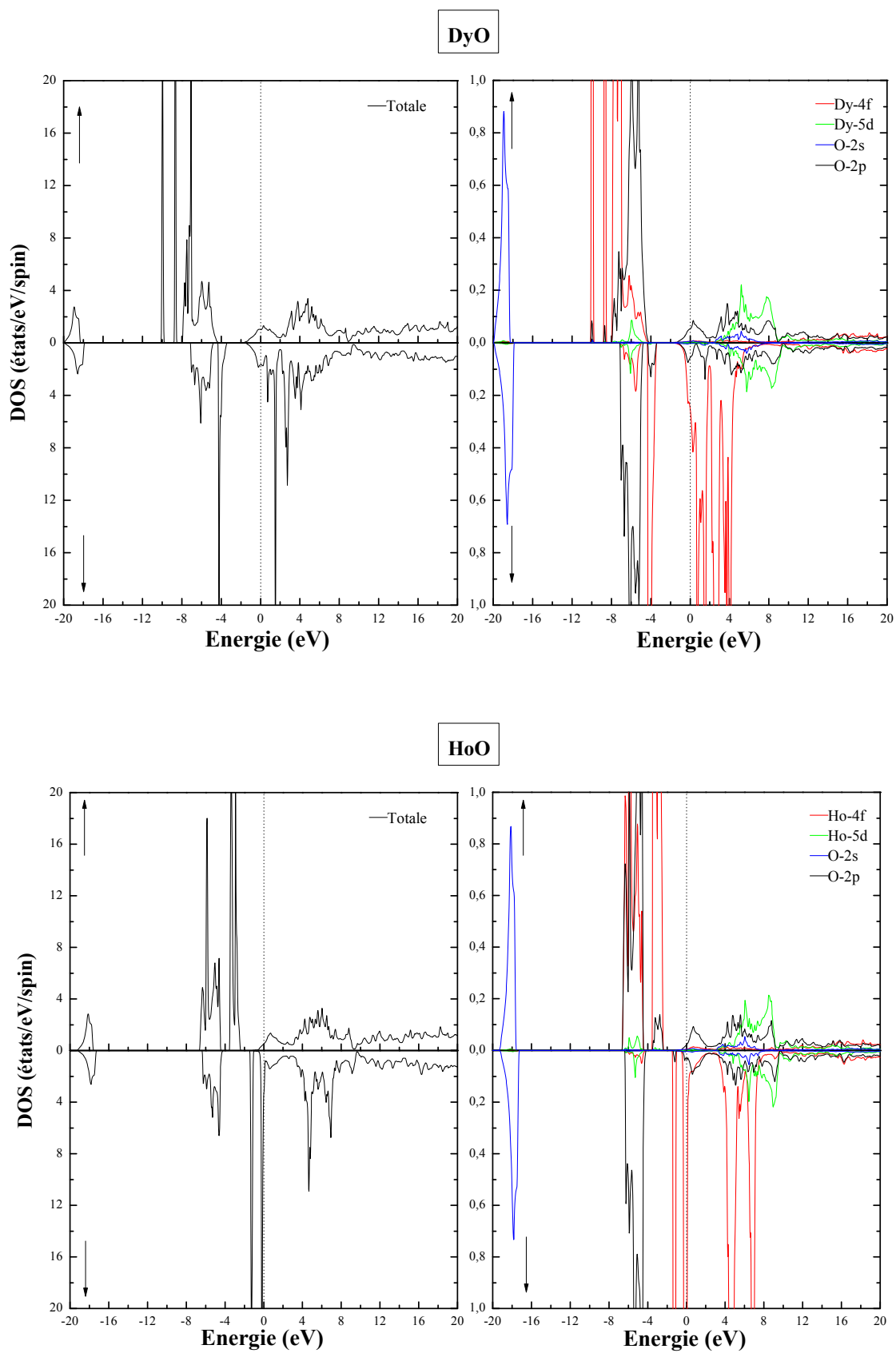


Figure IV.8: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du DyO et HoO, relative au niveau de Fermi.

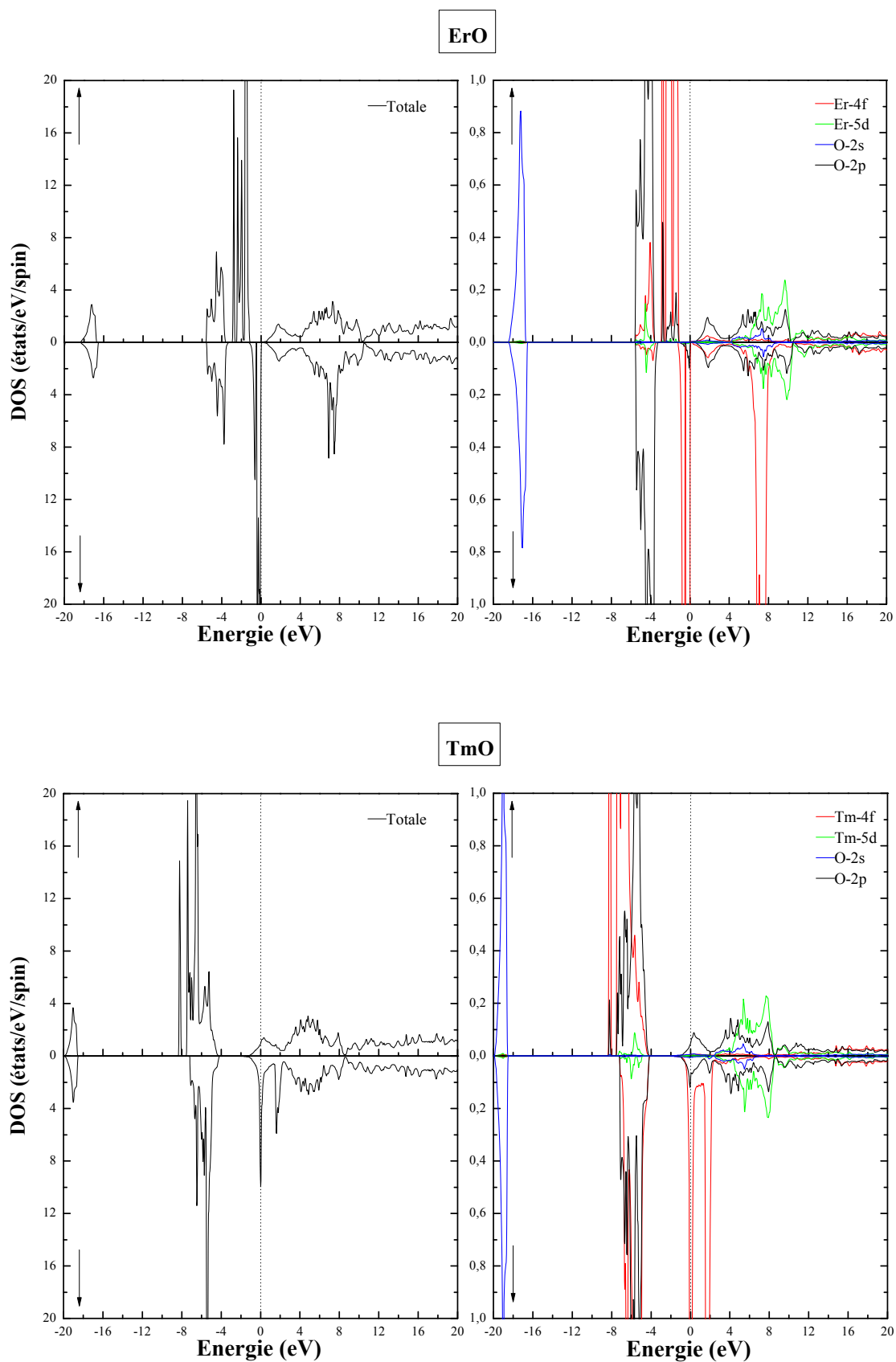


Figure IV.9: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du ErO et TmO, relative au niveau de Fermi.

Pour le ErO, les états 4f situées aux environs de -5 eV, sont au milieu, entre les bandes 2p-O et le niveau de Fermi pour les deux directions de spin. Les états f inoccupés des spins minoritaires sont localisés à ~ 7 eV.

Pour le TmO, les états 4f totalement remplis s'hybrident avec les états 2p-O pour les deux directions de spin. Les états 4f inoccupés des spins minoritaires sont repérés à des énergies élevées et sont représentés par deux piques repérés au niveau de Fermi et à ~ 2 eV.

IV-2.3. Stabilité magnétique:

Dans ce mémoire, nous avons choisis d'étudier les REO dans la structure hypothétique wurtzite dans l'état ferromagnétique afin de voir l'influence de ces derniers sur les ZnO:RE ferromagnétiques. Cependant, bien que la structure wurtzite soit hypothétique pour ces oxydes de terres rares, nous avons choisi aussi d'étudier leur stabilité magnétique.

Le Tableau IV.3 englobe les énergies totales correspondantes aux deux configurations ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM) pour les composés binaires : EuO, GdO, TbO, DyO, HoO, ErO et TmO, cristallisant dans la structure WZ. Les résultats obtenus indiquent d'après les différences d'énergies calculées E_{AFM-FM} que tous ces composés binaires sont stables dans la phase FM à l'exception du DyO et ErO qui préfèrent se stabiliser dans la phase AFM.

Notons que la stabilité du ErO dans la phase AFM est assez faible avec une valeur $E = -4.91$ meV comparée à celle du DyO qui affiche une grande stabilité avec une différence égale à -700.75 meV.

Remarquons aussi que le matériau le plus stable dans la phase FM est le monoxyde du TmO avec une différence d'énergie égale à 949.33 meV et le moins stable dans cette phase est le GdO avec une $E = 5.86$ meV.

Sachant que le moment magnétique est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau magnétique, car il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qui le constituent, il est très intéressant d'analyser les résultats obtenus pour chaque matériau.

A partir du tableau (IV.3), on remarque que l'atome de Gd ($4f^7$) possède le moment magnétique le plus important dans cette série de matériaux avec $M = 7.05 \mu_B$. Cette valeur

Tableau IV.3 : Moment magnétique M (μ_B) de l'élément RE, l'énergie totale de l'état ferromagnétique E_{FM} , l'énergie totale de l'état antiferromagnétique E_{AFM} , la différence d'énergie totale entre les deux états FM et AFM (E_{AFM-FM}).

	M (μ_B)	E_{FM} (Ryd)	E_{AFM} (Ryd)	ΔE_{AFM-FM} (meV)	Etat
EuO	6.83	-43680.00258618	-43680.00029112	31.22	FM
GdO	7.05	-45391.69365590	-45391.69322507	5.86	FM
TbO	5.67	-47145.12757469	-47145.12699135	7.936	FM
DyO	4.99	-48941.49045907	-48941.54196571	-700.75	AFM
HoO	3.22	-50781.27912822	-50781.27767259	19.80	FM
ErO	2.06	-52665.53398532	-52665.53434656	-4.91	AFM
TmO	1.63	-54594.42929053	-54594.35951249	949.33	FM

diminue en allant de Gd ($4f^7$) vers Tm ($4f^{12}$), ou la plus petite valeur est reportée, en passant par Eu ($4f^6$), Tb ($4f^8$), Dy ($4f^9$), Ho ($4f^{10}$), Er ($4f^{11}$) avec des valeurs de moment magnétique décroissantes. Ceci permet de déduire que le remplissage de l'orbitale 4f influe sur le moment magnétique des éléments de terre rares. Cette même tendance a été déjà observée dans le cas des monoxydes des métaux de transition : MnO, FeO, CoO et NiO en allant de Mn ($3d^5$), Fe ($3d^6$), Co ($3d^7$), Ni ($3d^8$) ou l'augmentation du nombre d'électrons concerne le niveau 3d.

IV-3. Les ternaires

IV-3.1. Les propriétés structurales

Afin de modéliser le ZnO dopé par les terres rares, nous avons substitué deux atomes Zn par deux atomes terres rares proche voisins. Ceci correspond à la concentration de 12.5% en RE.

Les propriétés structurales des ternaires $RE_{0.125}Zn_{0.875}O$ (RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) dans la phase ferromagnétique sont calculées et reportés dans le tableau (IV.4).

On remarque que les paramètres du réseau des ZnO:RE sont plus élevés que ceux du ZnO pure. Ceci est principalement attribué à la grande taille des rayons atomiques des ions terres rares comparés à celui du Zn.

À l'exception du $Ho_{0.125}Zn_{0.875}O$, nous remarquons que les paramètres du réseau a et c diminuent avec l'augmentation du nombre atomique Z, ceci est lié au fait que les rayons atomiques RE diminuent avec l'augmentation du nombre atomique Z. Contrairement aux paramètres a et c, le module de compressibilité montre une augmentation avec le nombre atomique des terres rares, comportement déjà observé pour les binaires.

IV-3.2. Les propriétés électroniques

IV.3.2.1 Structure de bandes et densités d'états

Les structures de bandes et les densités d'états à spin polarisé ont été calculées pour les ternaires $RE_{0.125}Zn_{0.875}O$ (RE=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm) dans la phase ferromagnétique. Elles sont représentées dans les figures (IV.13-IV.16) pour les structures de bandes et les figures (IV.17-IV-20) pour les densités d'états.

Les figures montrent clairement que l'incorporation des terres rares dans le ZnO a pour effet l'apparition de nouveaux états que ce soit au niveau des bandes de valence ou de conduction et ceci pour les deux directions de spin.

Tableau IV.4 : Les paramètres du réseau a et c , le rapport c/a , le paramètre interne u , le produit $u \cdot c/a$, le module de compressibilité B et sa dérivée B' des ternaires $RE_{0.125}Zn_{0.875}O$ et ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ et Tm) dans la structure wurtzite.

		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	u	$u \cdot c/a$	B (GPa)	B'
Eu_{0.125}Zn_{0.875}O	Notre Calc.	3.321	5.36	1.614	0.3789	0.6115	143.5029	4.6
	D'autres Calc.	3.242 ^a	5.231 ^a	1.614 ^a	-	-	-	-
Gd_{0.125}Zn_{0.875}O	Notre Calc.	3.316	5.356	1.6153	0.37853	0.6114	144.636	4.49
Tb_{0.125}Zn_{0.875}O	Notre Calc.	3.3085	5.3466	1.6159	0.37834	0.6114	146.3375	4.69
Dy_{0.125}Zn_{0.875}O	Notre Calc.	3.3025	5.3367	1.6159	0.37841	0.6115	147.7055	4.81
Ho_{0.125}Zn_{0.875}O	Notre Calc.	3.3217	5.3019	1.5961	0.38228	0.6102	189.8321	0.0695
Er_{0.125}Zn_{0.875}O	Notre Calc.	3.2939	5.32	1.6151	0.37839	0.6111	150.0816	5.18
Tm_{0.125}Zn_{0.875}O	Notre Calc.	3.2857	5.32	1.6199	0.37827	0.6127	151.0687	5.21

^aRéférence [20].

En effet après l'incorporation des atomes RE dans le ZnO, le niveau de Fermi, qui coïncidait avec l'origine des énergies dans le cas du ZnO, subit un déplacement vers le haut tout en traversant le bas de la bande de conduction, comme le montre la figure (IV.13). Ces semi-conducteurs sont appelés 'les semi-conducteurs dégénérés'.

Le même résultat a été obtenu par X. J. Zhang *et al.* [20] pour le ZnO dopé de RE=La, Ce, Pr, Nd et Eu avec la méthode projector-augmented wave (PAW). Ceci pourrait être expliqué par le fait que chaque atome RE perd les électrons disponible dans les couches 5d et 6s ce qui rend nos matériaux dans un état trivalent. Le déplacement du niveau de Fermi vers le haut et sa localisation au bas de la bande de conduction permet de déduire que les atomes RE au sein du ZnO se comportent comme des donneurs effectifs.

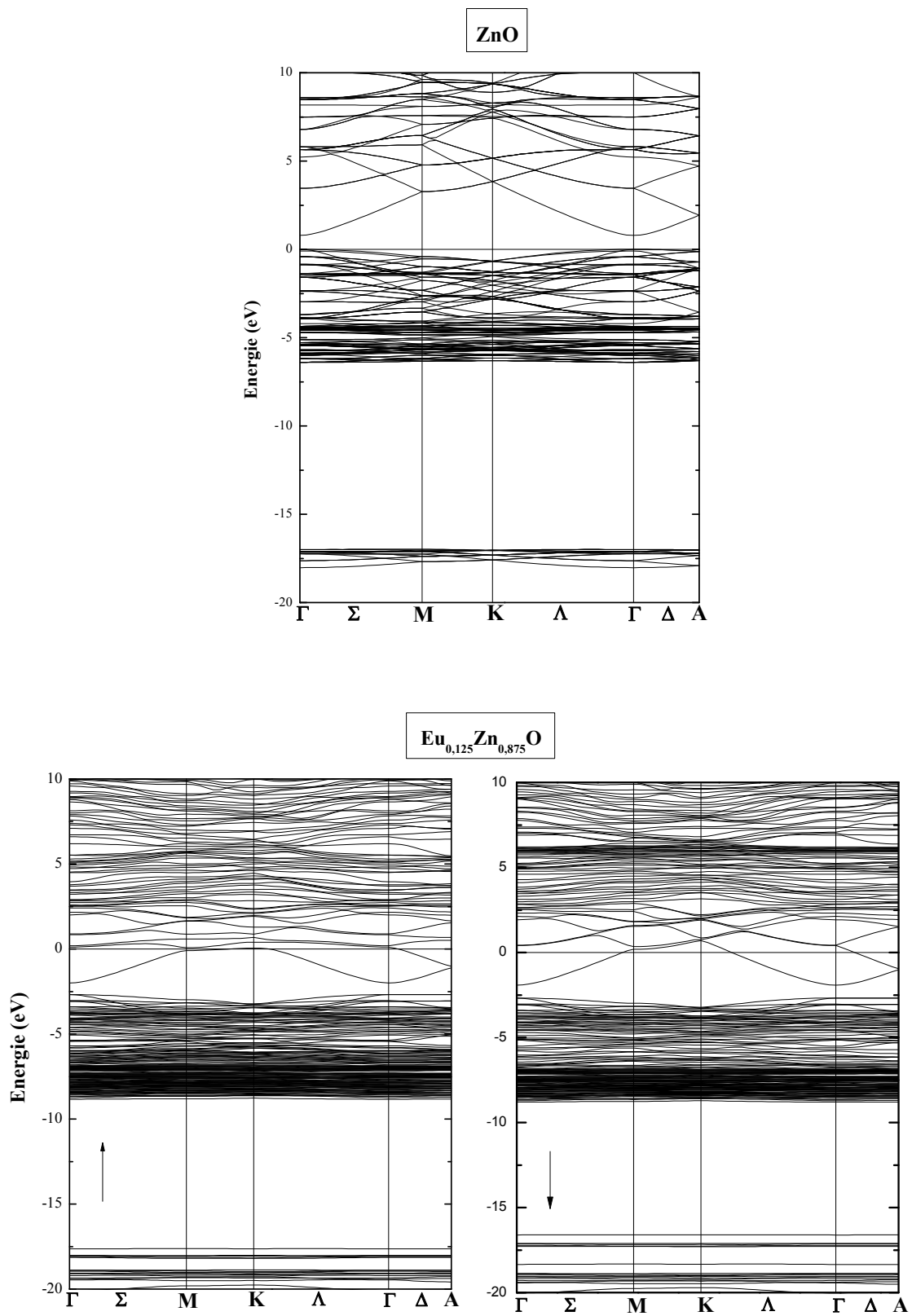


Figure IV.13: Structure de bandes du ZnO pure et structure de bandes à spin polarisé du $\text{Eu}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ dans la phase ferromagnétique, par rapport au niveau de Fermi.

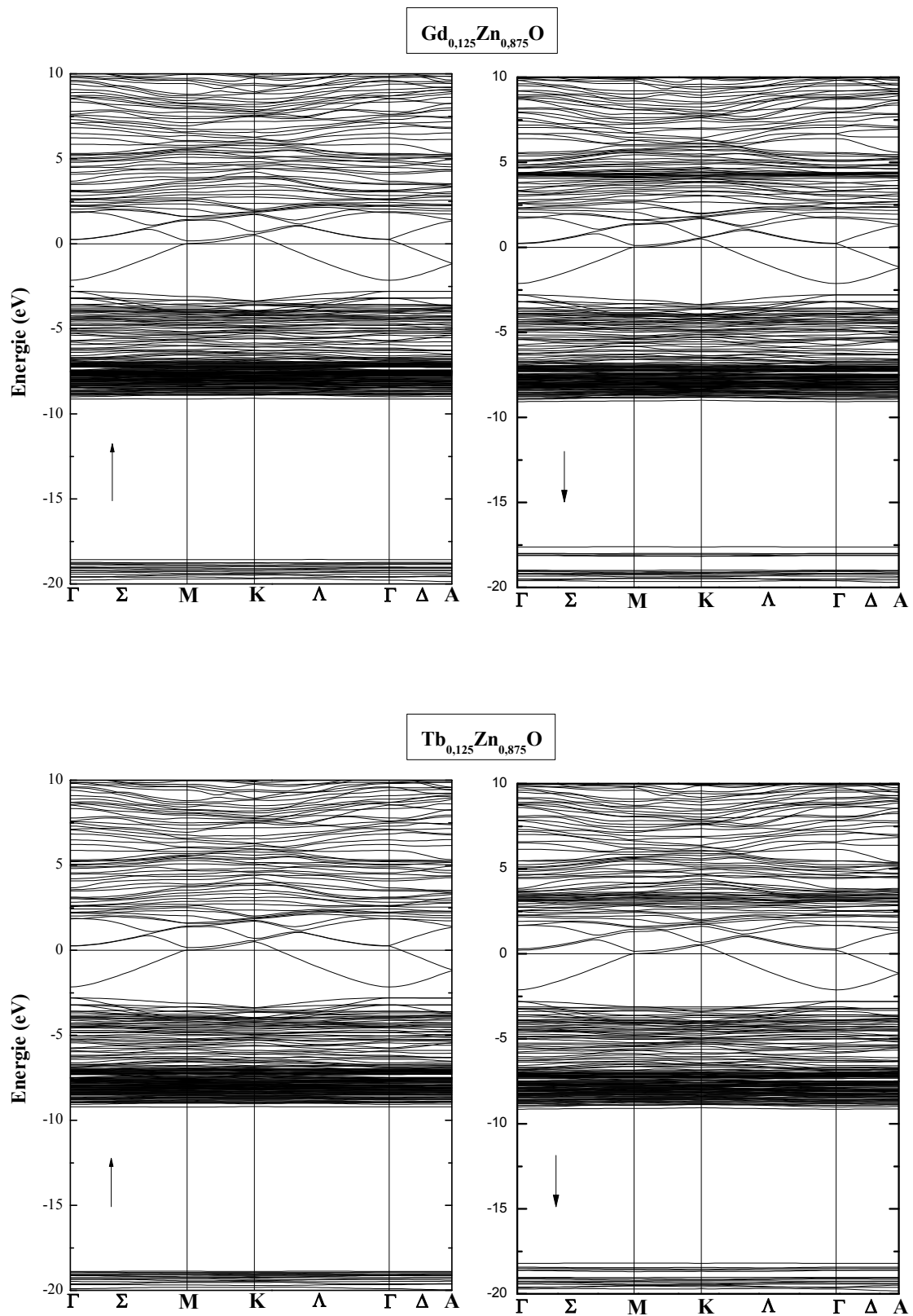


Figure IV.14: Structures de bandes à spin polarisé du $\text{Gd}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et $\text{Tb}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ dans la phase ferromagnétique, par rapport au niveau de Fermi.

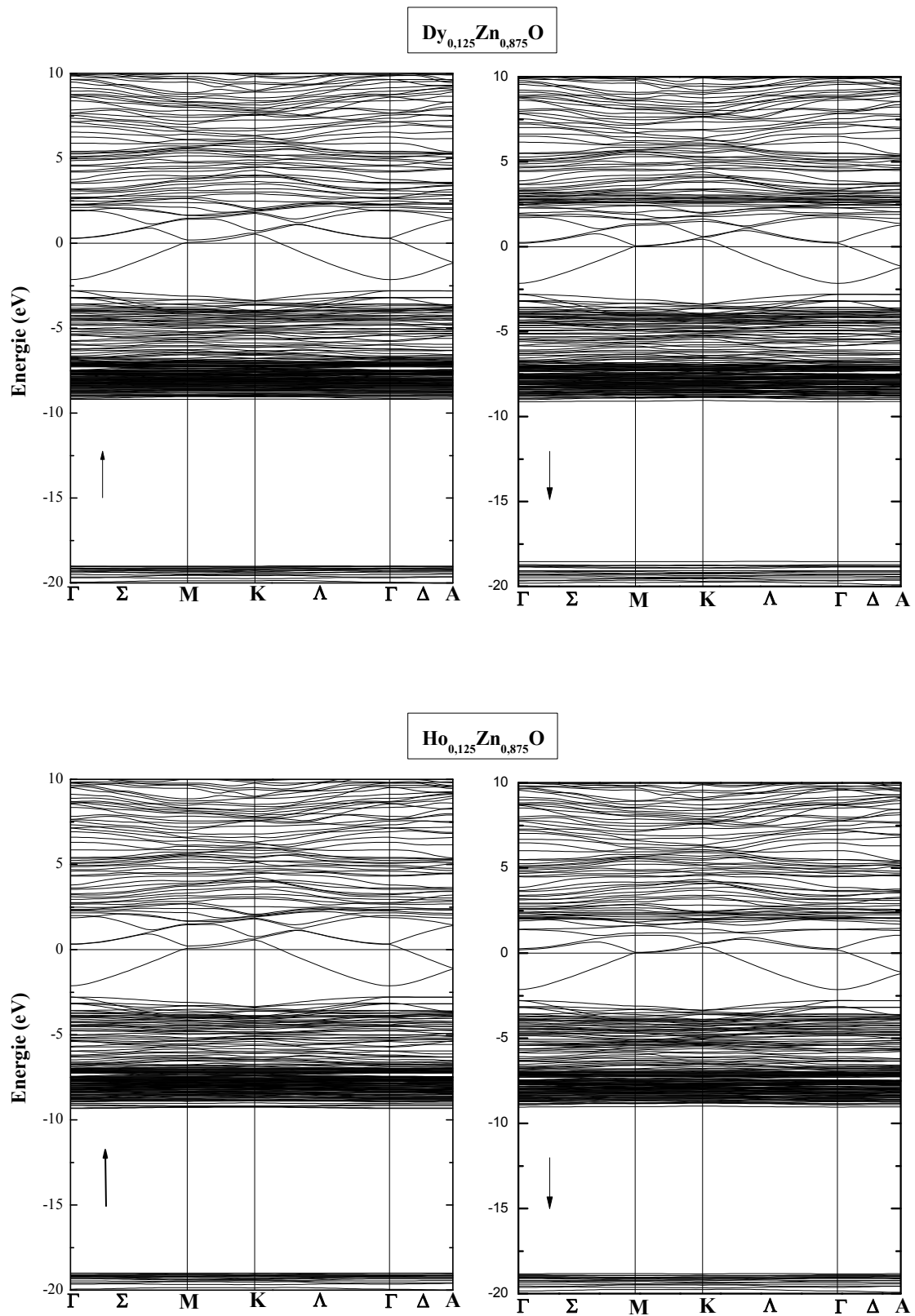


Figure IV.15: Structures de bandes à spin polarisé du $\text{Dy}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et $\text{Ho}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ dans la phase ferromagnétique, par rapport au niveau de Fermi.

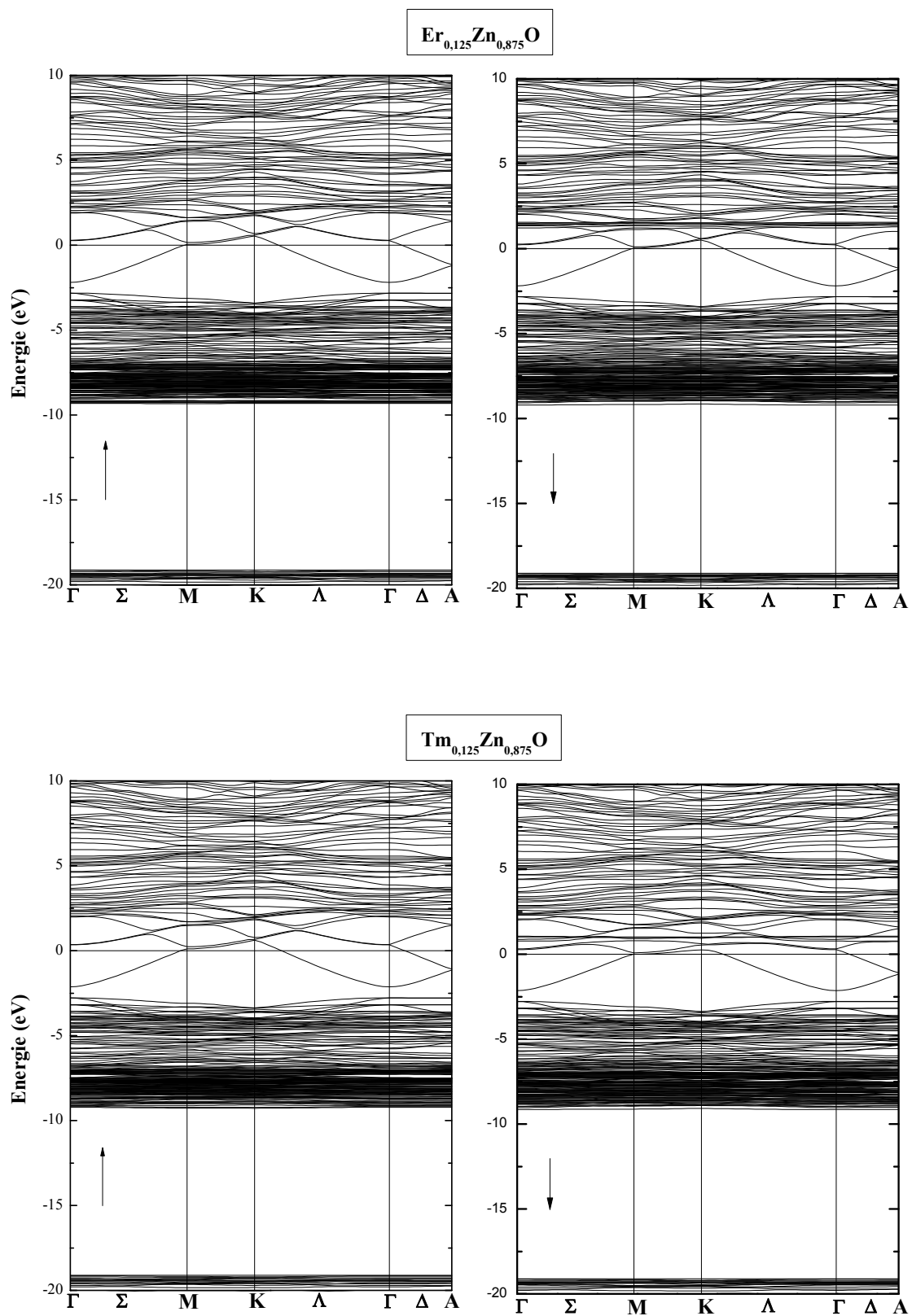


Figure IV.16: Structures de bandes à spin polarisé du $\text{Er}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et $\text{Tm}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ dans la phase ferromagnétique, par rapport au niveau de Fermi.

De façon général, la bande de valence, pour tous les ternaires étudiés (Fig. IV.13-16), est formée de deux groupes d'états complètement séparés et indépendants pour les deux directions de spin. Le bas de la bande de valence (Fig. IV.13-16), en allant de ~ -20 à ~ -16 eV, est dominé par les états 2s-O. Cependant, il est à noter que la contribution des états 4p-RE, est plus importante pour les spins minoritaires que pour les spins majoritaires.

Les bandes qui suivent de ~ -9 à ~ -3 eV (Fig. IV.13-16), sont dominés par les états 4f-RE et 3d-Zn avec la contribution des états 2p-O seulement pour les spins majoritaires. L'analyse des états partielles 4f-RE, 5d-RE et 2p-O (Fig. IV.17-20), montre que le comportement des états 4f-RE est spécifique à chaque matériaux.

Dans le cas du $\text{Eu}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (Fig. IV.13, IV.17), les états occupés 4f-Eu, de spin haut, se positionnent au sommet de la bande de valence et s'hybrident avec les états 2p-O. Le bas de la bande de conduction est constitué des états 4f-Eu inoccupés pour les spins majoritaires. Pour les spins minoritaires, les états 4f-RE se positionnent à $\sim +6$ eV au-dessus du niveau de Fermi.

Pour le $\text{Gd}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (Fig. IV.14, IV.17), les états occupés 4f-Gd, de spin haut, se situent au-dessous des états 2p-O. Les états 4f-Gd de spin bas sont vides et sont localisés à $\sim +4.0$ eV au-dessus du niveau de Fermi.

Pour les autres $\text{RE}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (RE=Tb, Dy, Ho, Er, Tm) (Fig. IV.14-16, IV.18-20), pour les spins hauts et bas, les états 4f-RE remplis s'hybrident avec les états 3d-Zn comme dans le cas du $\text{Gd}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$. Les états 4f-RE vide occupent les états du bas de la bande de conduction.

Notons que les états 5d-RE ne figurent dans aucune hybridation du fait qu'ils sont hautement énergétiques et donc vides dans la bande de conduction.

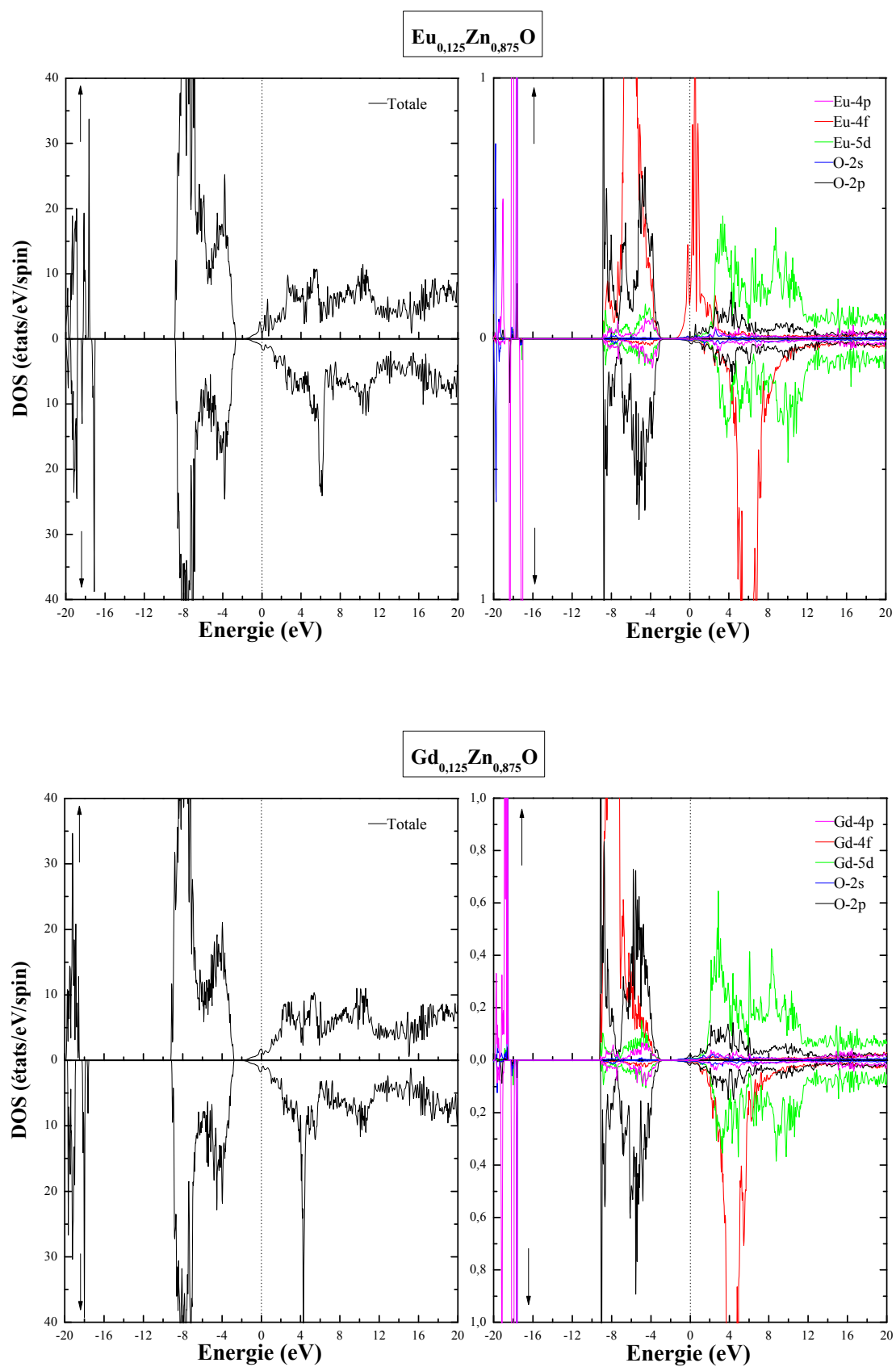


Figure IV.17: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du $\text{Eu}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et $\text{Gd}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$, relative au niveau de Fermi.

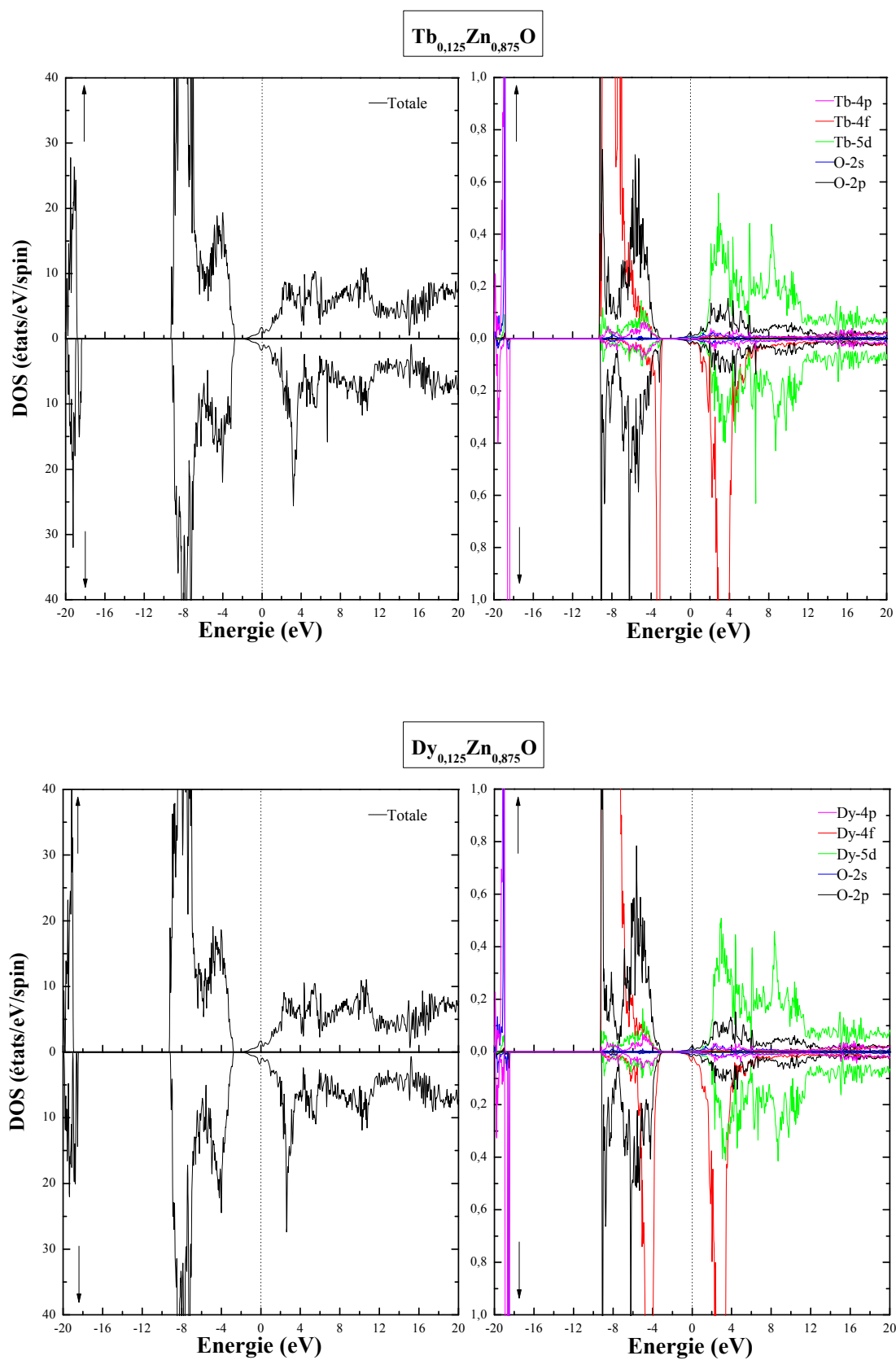


Figure IV.18: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du $\text{Tb}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et $\text{Dy}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$, relative au niveau de Fermi.

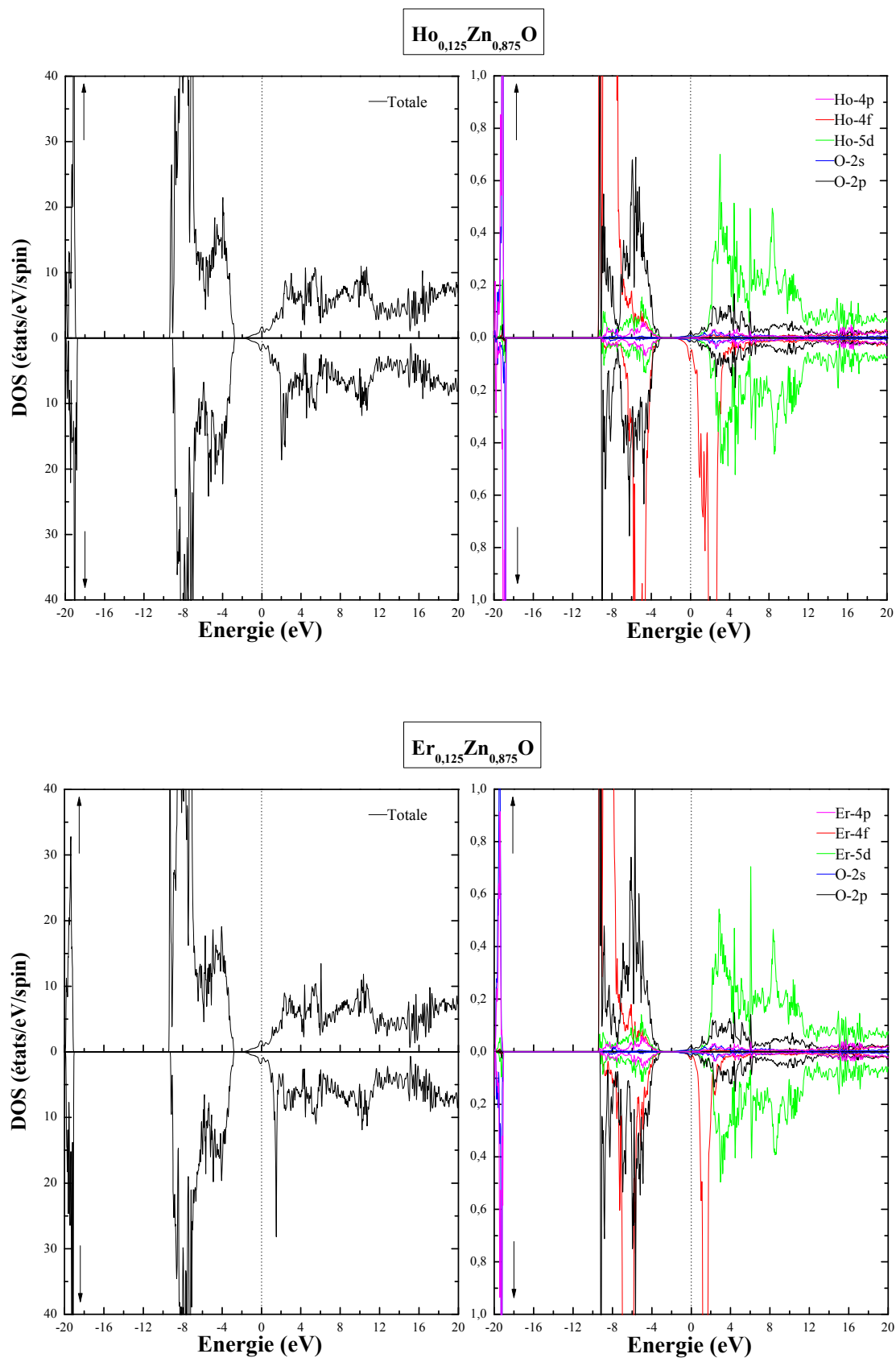


Figure IV.19: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du $\text{Ho}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ et $\text{Er}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$, relative au niveau de Fermi.

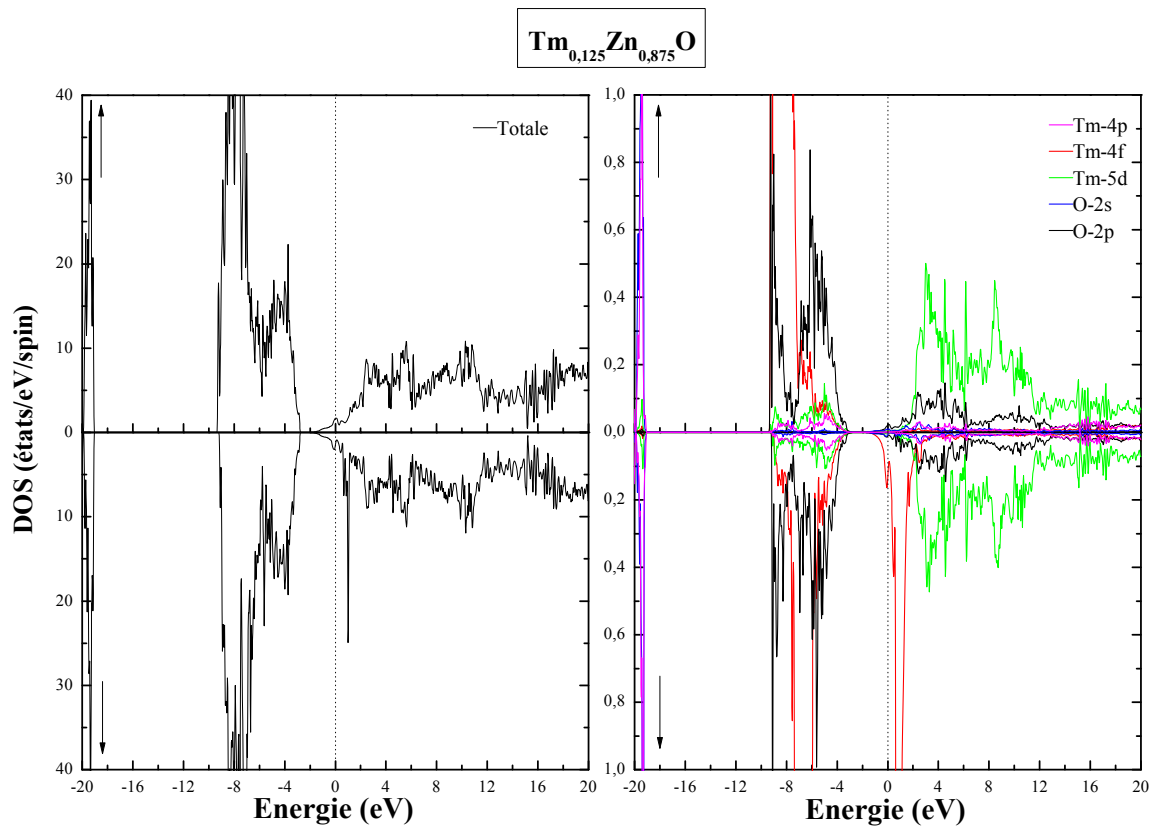


Figure IV.20: Densités d'états totale et partielle à spin polarisé du $\text{Tm}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$, relative au niveau de Fermi.

IV.3.2.2 Les états 4f-RE:

La figure (IV.21) représente les niveaux énergétiques des états 4f-RE déduits à partir des densités d'états partielles de nos matériaux REZnO (RE=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). Ces états se divisent en ceux occupés qui occupent le niveau énergétique le plus élevé dans la bande de valence et ceux vides qui occupent un niveau énergétique élevé dans la bande de conduction. Ces bandes de conduction et de valence sont séparés par un gap dont la largeur est égale à celle du ZnO (0.79 eV) déjà reportée par nos calculs.

D'après la figure, nos résultats tracent des courbes similaires à celles décrites par les résultats expérimentaux [35] et d'autres calculs théoriques [17] en balayant la série des éléments de terre rares du Eu jusqu'au Tm. Nos résultats s'alignent avec d'autres résultats théoriques pour indiquer la présence d'aucun niveau énergétique relatif aux impuretés RE localisé dans la région de la bande interdite. Ceci est en contradiction avec l'expérience qui indique la présence d'un seul niveau énergétique relatif à l'élément Tb et qui se trouve dans un état d'oxydation de type +3 (trivalent) localisé aux environs de 0.6 eV [35]. Encore l'énergie de séparation entre les niveaux énergétiques occupés et inoccupés de type 4f-RE, E_{4f} montre une allure similaire à celle décrite par l'expérience [35] et par d'autres résultats théorique [17].

Pour le cas du Gadolinium cette énergie de séparation est assez important, elle est la plus grande, $E_{4f} = 11.17$ eV dans la série des éléments de RE, puisqu'il possède un état 4f à moitié rempli. Par conséquent l'énergie de séparation E_{4f} , se positionne au milieu, entre un niveau énergétique occupé de spin haut et un niveau inoccupé de spin bas. Pour n'importe quel élément de la série RE, E_{4f} est au milieu, soit entre deux niveaux de spin haut (avant Gd) ou deux niveaux de spin bas (après Gd).

D'autre part, pour le cas du GaN dopé au Gd, E_{4f} a été trouvé théoriquement égale à 11.7 eV [17] nettement supérieure à celle du ZnO dopé au Gd (10.6 eV) [17]. Ce résultat met en cause le rôle des atomes voisins et la grande ionicité qui spécifient le ZnO comparée au GaN et qui influent nettement sur la corrélation des états 4f-RE.

Encore, il a été démontré que l'incorporation des éléments RE dans le ZnO a permis d'obtenir un matériau de type n. En effet, il a été indiqué expérimentalement que les impuretés RE dans le ZnO se trouvent dans un état d'oxydation +3 (trivalent) [35]. Afin d'atteindre cet état

d'oxydation, l'impureté RE doit donner deux électrons pour stabiliser la liaison avec les atomes d'oxygène voisins, tandis que le troisième électron va peupler le bas de la bande de conduction du ZnO. Par conséquent, et contrairement au cas du GaN, l'impureté RE de charge neutre dans le ZnO possède un spin total associé à la fois aux états 4f et aussi aux porteurs d'électrons localisés de spin polarisé dans la bande de conduction.

Toute laisse à croire qu'il y a une forte évidence que les électrons (porteurs négatifs) peuvent être couplés de façon magnétique avec les états 4f, ce qui a pour effet de générer des courants de porteurs à spin polarisés.

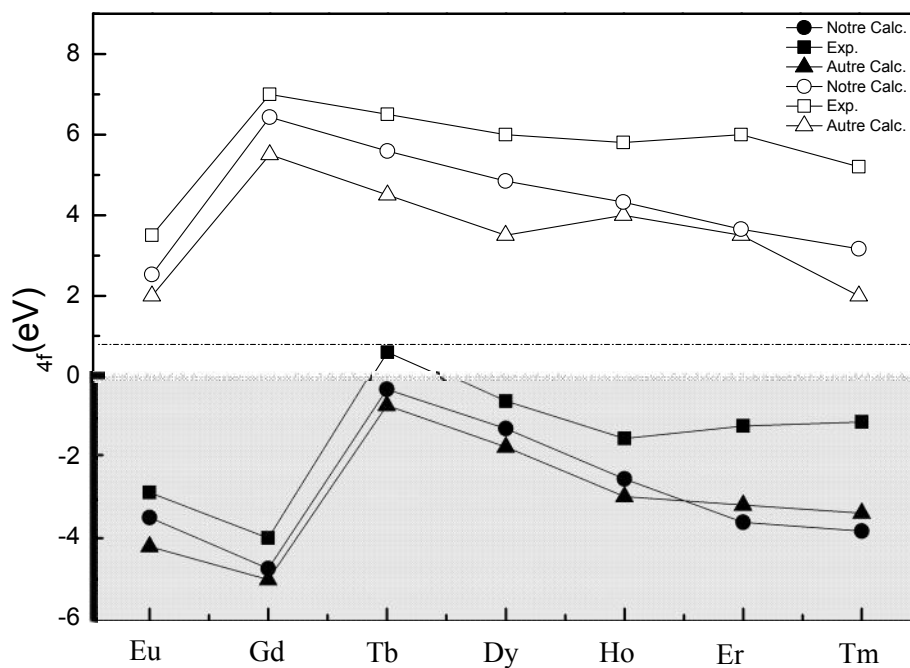


Figure IV.21 : Représentation des niveaux énergétiques des états 4f-RE occupés (en symbole remplis) et inoccupés (symbole vides). La région en gris décrit la bande de valence du ZnO, le trait en pointillé représente le bas de la bande de conduction du ZnO. Autre calcul [17] et les résultats expérimentaux [35].

IV-3.3. Origine du ferromagnétisme

Dans le but de comprendre l'origine du ferromagnétisme et dans le but de comprendre la nature du couplage magnétique entre les ions terre rares au sein de nos matériaux ternaires $\text{Re}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (RE=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm), nous avons effectué le dopage par les deux différents porteurs de charge (électrons et trous), avec des concentrations différentes. L'étude s'est élargie en abordant le cas de présence des défauts (lacunes d'oxygène et de zinc).

IV-3.3.1 Etat neutre :

Avant toute chose nous avons d'abord étudié la stabilité magnétique de nos matériaux à l'état d'équilibre. Pour cela nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume pour les deux configurations ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Les résultats obtenus sont reportés dans la figure (IV.22).

Le calcul de la différence d'énergie $E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ montrent que le ZnO dopé des éléments de terre rare suivants: Eu, Tb, Ho et Er affiche une stabilité magnétique dans la phase FM, alors que l'état AFM est favorable pour les cas des éléments suivants: Gd, Dy et Tm.

Remarquons que cette stabilité magnétique est d'ordre différent, alors qu'elle est importante pour le cas du Tb et Er, elle est faible pour le reste des éléments (Eu, Gd, Dy, Ho, Tm).

Pour le cas du GdZnO Bantounas *et al.* [18], en utilisant la méthode FPLAPW avec GGA+U, ont reporté une stabilité du GdZnO dans la phase AFM avec une différence d'énergie E égale à -9.7 meV. Pour le EuZnO, la stabilité dans la phase FM a été favorable avec E égale à 19 meV [20]. Du côté expérimental, le EuZnO [21-22], TbZnO [27-30], HoZnO [31], ErZnO [32-33] ont été trouvés ferromagnétiques, alors que le DyZnO est paramagnétique [34].

Pour le cas du GdZnO, qui a été intensivement étudié expérimentalement et théoriquement, les résultats différents entre FM [24-26] et paramagnétisme [23].

De façon générale on peut dire que nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques.

IV-3.3.2 Dopage par les électrons et les trous :

Dans notre étude, nous avons substitué deux atomes de Zn par deux ions de terre rares RE (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm). Nous avons simulé l'effet des donneurs et accepteurs par l'injection des électrons et des trous dans nos systèmes ZnO:RE. Tout en ne considérant que les deux premiers proches voisins, nous avons analysé leur effet principalement sur la stabilité magnétique de nos matériaux avec la variation de leurs concentrations : $0.15e/RE$, $0.25e/RE$, $0.50e/RE$, $0.75e/RE$ et $1.00e/RE$. Nos résultats sont reportés sur la figure (IV.23).

Pour le cas du ZnO:Eu, ZnO:Ho et ZnO:Tm l'injection des différentes concentrations d'électrons a engendré des matériaux ayant une stabilité faible dans l'état antiferromagnétique, quoiqu'elle est importante pour le cas du ZnO:Tm et ceci pour une concentration assez élevée de $0.75e/RE$ et $1.00e/RE$.

Pour le cas du ZnO:Gd et ZnO:Dy, on note une stabilité dans la phase AFM pour les faibles concentrations d'électrons allant de $0.15e/RE$ jusqu'à $0.5e/RE$ ou au-delà de cette concentration les deux matériaux adoptent la phase ferromagnétique.

L'injection de trous au sein de nos matériaux (Fig. IV.24) a été effectuée en considérant deux concentrations : $0.5h/RE$ et $1.00h/RE$. Les résultats ont montré de façon générale une stabilité constante dans la phase ferromagnétique.

Pour le cas du ZnO:Tb et ZnO:Er, l'injection des deux types de porteur de charge a révélé une forte et constante stabilité dans la phase ferromagnétique.

IV-3.3.3 Dopage par les défauts :

On s'est intéressé à étudier l'effet des défauts lacunaires, celui de la présence d'une lacune de zinc et d'oxygène.

La présence d'une seule lacune de zinc engendre une stabilité ferromagnétique pour tous les composés étudiés puisque les valeurs de la différence d'énergie totale ΔE (Fig. IV.22) sont tous positives à l'exception du Tb. Ce résultat est en bon accord avec les résultats correspondant à la présence d'un seul trou par élément terre rare ($1.00h/RE$).

Cependant, la présence d'une lacune d'oxygène dans nos matériaux mène au même état magnétique que celui obtenu avec l'injection d'un électron par élément terre rare ($1.00e/RE$). Ceci est clairement apparent sur la figure (IV.22).

De façon générale on peut dire que le dopage par les défauts de zinc et d'oxygène n'a fait qu'améliorer le ferromagnétisme au sein de nos matériaux

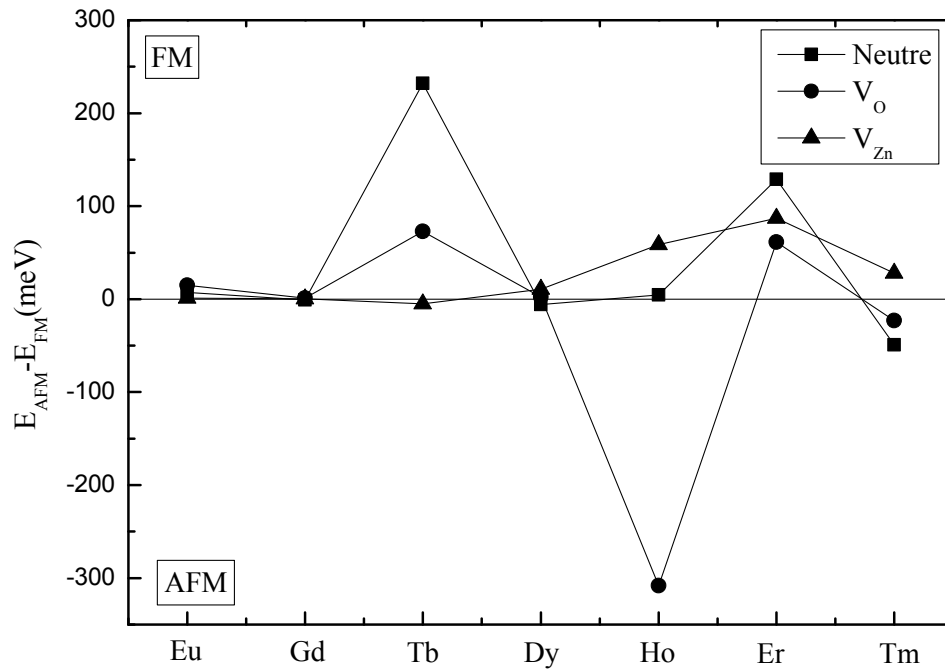


Figure IV.22 : Variation de la différence d'énergie E ($E_{AFM}-E_{FM}$) en fonction des éléments de terre rares, pour l'état d'équilibre (neutre), en présence d'une lacune d'oxygène (V_O) et du zinc (V_{Zn}).

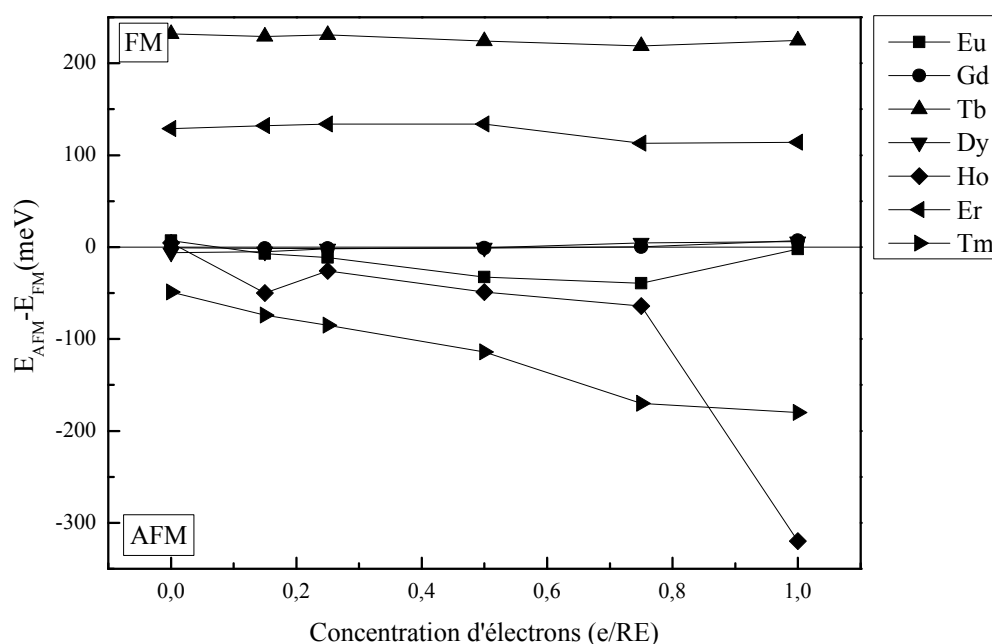


Figure IV.23 : Variation de la différence d'énergie E ($E_{AFM}-E_{FM}$) en fonction des concentrations d'électrons (e/RE), pour les éléments terre rares RE.

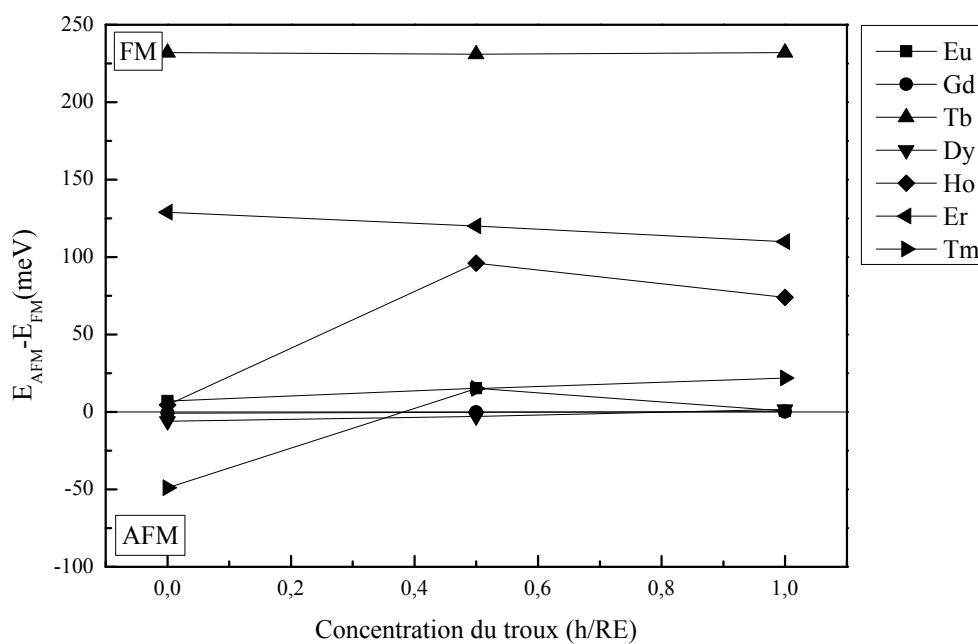


Figure IV.24 : Variation de la différence d'énergie E ($E_{AFM}-E_{FM}$) en fonction des concentrations de trous (h/RE), pour les éléments terre rares RE.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, (2001). ISBN 3 - 9501031-1-2.
- [2] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [3] G. K. H. Madsen and P. Novak, *Europhys. Lett.*, **69** (5), pp. 777-783 (2005).
- [4] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [5] G. Caroena, W. V. M. Machado, J. F. Justo and L. V. C. Assali, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 062101 (2013).
- [6] Murnaghan F. D. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [7] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [8] J. Arul Mary, J. Judith Vijaya, J.H. Dai, M. Bououdina, L. John Kennedy, Y. Song, *Materials Science in Semiconductor Processing* **34** 27–38 (2015).
- [9] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **58**, 14102 (1998).
- [10] J. Uddin, *Phys. Rev. B* **74**, 245115 (2006).
- [11] M. K. Yaakob, N. H. Hussin, M. F. M. Taib, T. I. T. Kudin, O. H. Hassan, A. M. M. Ali and M. Z. A. Yahya, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, **155:1**, 15-22. (2014).
- [12] L. Eyring, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. **3**, edited by K. A. Gschneider, Jr. and L. Eyring North-Holland, Amsterdam, p. 337, (1979),
- [13] E. Kisi and M. M. Elcombe, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **45**, 1867 (1989).
- [14] S. Massidda, R. Resta, M. Posternak and A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **52**, R16 977 (1995).
- [15] P. Kumara, V. Singh, V. Sharma, G. Rana, H. K. Malik and K. Asokan, *Ceramics International* **41**, 6734–6739 (2015).
- [16] J. O. Dimmock, *IBM J. Res. Dev.* **314**, 301 (1970).
- [17] G. Caroena, W. V. M. Machado, J. F. Justo, and L. V. C. Assali *Appl. Phys. Lett.* **102**, 062101 (2013).
- [18] I. Bantounas, S. Goumri-Said, M. Benali Kanoun, A. Manchon, I. Roqan et al. *J. Appl. Phys.* **109**, 083929 (2011).

- [19] G. M. Dalpian and S.-H. Wei, Phys. Rev. B **72**, 115201 (2005).
- [20] X.J. Zhang, W.B. Mi, X.C. Wang, H.L. Bai. Journal of Alloys and Compounds **617** 828–833 (2014).
- [21] Y. Tan, Z. Fang, W. Chen, P. He, Journal of Alloys and Compounds **509** 6321-6324 (2011).
- [22] A. Franco Jr., H.V.S. Pessoni, M.P. Soares, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **355** 325–330 (2014).
- [23] V. Ney, S. Ye, T. Kammermeier, K. Ollefs, F. Wilhelm, A. Rogalev, S. Lebègue, A. L. da Rosa, and A. Ney, Physical Review B **85**, 235203 (2012).
- [24] S. Kumar, P.D. Sahare, Materials Research Bulletin **51** 217-223 (2014).
- [25] A. Mackova, P. Malinsky, Z. Sofer, P. Simek, D. Sedmidubsky, M. Mikulics, R.A. Wilhelm Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **332** 80-84 (2014).
- [26] M. Ungureanu, H. Schmidt, H. von Wenckstern, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, Marian Fecioru-Morariu, G. Guntherodt, Thin Solid Films **515** 8761-8763 (2007).
- [27] S. Zhou, K. Potzger, A. Mucklich, F. Eichhorn, M. Helm, W. Skorupa, J. Fassbender Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **266** 589-593 (2008)
- [28] Z. Wu, X.C. Liu, J.C.A. Huang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **324** 642-644 (2012).
- [29] A. Bandyopadhyay, A. K. Deb, K. Mukhopadhyay, S. K. Roy, P. K. Chakrabarti, J Mater Sci **47**:2284–2293 (2012).
- [30] W. Q. Zou, C. N. Ge, G. Venkataiah, H. L. Su, H. S. Hsu, J. C. A. Huang, X. C. Liu, F. M. Zhang, and Y. W. Du, J. Appl. Phys. **111**, 113704 (2012).
- [31] G. Murtaza Raia, M. A. Iqbala, Y. Xub, I. Gordon Willb, W. Zhangb Chin. J. Chem. Phys., Vol. **24**, No. 3 (2011).
- [32] J. Qi, Y. Yang, L. Zhang, J. Chi, D. Gao and D. Xue, Scripta Materialia **60** 289-292 (2009).
- [33] J. Qi, D. Gao, J. Liu, W. Yang, Q. Wang, J. Zhou, Y. Yang, J. Liu, Appl Phys A **100**: 79-82 (2010).
- [34] M. Akyol, A. Ekicibil, T. Firat, K. Kiymaç, J Supercond Nov Magn **26**:2439-2445 (2013).
- [35] P. Dorenbos, E. van der Kolk, Gallium Nitride Materials and Devices Proc. of SPIE Vol. 6473, 647313, (2007).

[36] E. Salmani, A. Benyoussef, H. Ez-Zahraouy, E.H. Saidi. *J Supercond Nov Magn* 25:1571–1578 (2012).

[37] Y. S. Mohammed. *International Journal of Scientific and Research Publications*, Vol 5, Issue 3, (2015).

[38] I. V. Maznichenko, A. Ernst, M. Bouhassoune, J. Henk, M. Dane, M. Lüders, P. Bruno, W. Hergert, I. Mertig, Z. Szotek, and W. M. Temmerman. *Physical Review B* 80, 144101 (2009).

Conclusion

Dans ce travail, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des ternaires ferromagnétiques $RE_xZn_{1-x}O$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ et Tm), dans la structure wurtzite. Pour comprendre les propriétés de ces ternaires à base de terres rares, nous avons aussi étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des binaires REO dans la structure wurtzite.

La forte corrélation des états 4f des terres rares a été traitée en utilisant la LSDA+U pour tous les binaires et ternaires contenant les éléments terres rares.

En commençant par les binaires, les résultats des propriétés structurales ont permis de scinder les oxydes de terre rares en deux groupes distincts: [EuO-DyO] et [HoO-TmO]. L'analyse pour chacun deux a révélé une diminution des paramètres de réseau a et c avec l'augmentation du nombre atomique des terres rares contrairement au cas du module de compressibilité.

Les résultats obtenus des paramètres du réseau, du rapport c/a , du paramètre interne u ainsi que du module de compressibilité, restent des valeurs prédictives puisque nous sommes les premiers à avoir étudié ces matériaux dans la structure hypothétique wurtzite et dans la phase ferromagnétique en utilisant la LSDA+U.

Pour le calcul des propriétés électroniques, le calcul des structures de bandes indiquent que le ZnO et EuO sont des semi-conducteurs à gap direct en Γ . Ceci concerne les deux directions de spin pour le cas du EuO. Les valeurs des largeurs des bandes interdites restent sous-estimées malgré l'utilisation de la LSDA+U qui donne par contre une bonne description en ce qui concerne la position des états hautement localisés 4f des terres rares. Pour le cas des autres monoxydes de terres rares (GdO, TbO, DyO, HoO, ErO et TmO), les structures de bandes montrent un caractère métallique. L'analyse des densités d'états totales et partielles confirment le caractère métallique des composés (GdO, TbO, DyO, HoO, ErO et TmO), il est aussi constaté que les bandes d'énergies associées aux états 4f des atomes RE pour les spin majoritaires sont toutes occupées par contre l'occupation des états 4f pour les spin minoritaires augmentent en allant du Gd jusqu'au Tm.

L'étude de la stabilité magnétique a révélé que nos matériaux binaires préfèrent l'état ferromagnétique (FM) à l'état antiferromagnétique (AFM), ce qui les rend des matériaux prometteurs à la spintronique, à l'exception du DyO et ErO qui se stabilisent dans la phase AFM.

Les résultats du moment magnétique ont révélé que ce dernier est influencé par le remplissage de l'orbital 4f des éléments de terres rares puisque la plus grande valeur est attribuée au Gd. Cette valeur décroît en passant par Tb, Dy, Ho, Er jusqu'à atteindre sa plus petite valeur enregistrée pour le Tm.

Afin d'aboutir à une compréhension profonde des mécanismes physiques responsables du ferromagnétisme généré dans le système REZnO, on a initié l'étude par le calcul des propriétés structurales. Les résultats montrent une diminution linéaire des paramètres du réseau a et c avec le nombre atomique des éléments RE contrairement au cas du module de compressibilité ou une augmentation linéaire a été remarquée à l'exception du HoZnO.

Concernant les propriétés électroniques, le calcul des structures de bandes et des densités d'états totales a révélé que l'incorporation des atomes RE dans le ZnO a engendré le déplacement du niveau de Fermi, qui coïncidait avec l'origine des énergies dans le cas du ZnO, vers la région des énergies élevées tout en traversant le bas de la bande de conduction. Ceci a permis de déduire que les atomes RE au sein du ZnO se comportent comme des donneurs effectifs et que les systèmes REZnO se présente comme des semi-conducteurs de type n. L'analyse des densités d'états partielles du REZnO a permis d'insister sur le fait que les structures électroniques sont marquées par le fait que les bandes d'énergie associée aux états 4f des atomes RE pour les spin majoritaire sont toutes occupées par contre l'occupation des états 4f pour les spin minoritaires augmentent en allant du Gd au Tm.

De plus, le calcul des densités d'états partielles a permis de représenter les niveaux énergétiques associés aux des états 4f-RE de nos matériaux REZnO dans la structure de bande du ZnO avec la présence d'une bande interdite de largeur déjà estimée ultérieurement et qui correspond à 0.79 eV. Nos résultats s'alignent avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux pour indiquer la présence d'aucun niveau énergétique relatif aux impuretés RE localisé dans la région de la bande interdite à l'exception du Tb remarqué expérimentalement aux environs de 0.6 eV. De plus, l'énergie de séparation ΔE_{4f} définie entre les niveaux énergétiques occupés et ceux inoccupés associés aux états 4f-RE, montre une allure similaire à celle décrite par l'expérience et par d'autres résultats théoriques.

L'étude de la stabilité magnétique de nos matériaux ternaires REZnO nous a amené tout d'abord à étudier l'état fondamental du ZnO dopés d'éléments de terres rares à partir de la

différence d'énergie totale entre les états ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Les résultats ont révélé que l'état fondamental du ZnO dopé de Eu, Tb, Ho et Er est ferromagnétique ; alors qu'il est antiferromagnétique pour le cas du ZnO dopé de Gd, Dy et Tm. Nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales.

L'injection des électrons et des trous au sein de nos systèmes REZnO afin de simuler l'effet des donneurs et des accepteurs sur la stabilité magnétique nous a conduits à considérer plusieurs concentrations: 0.15e/RE, 0.25e/RE, 0.50e/RE, 0.75e/RE, 1.00e/RE, 0.50h/RE, 1.00h/RE. Les résultats ont montré que les électrons peuvent effectivement engendrer l'état ferromagnétique pour le cas du ZnO dopé de Gd et Dy avec une concentration assez élevée de 0.75e/RE. Aussi il a fallu injecter les trous avec une concentration assez importante de l'ordre de 0.5e/RE pour que le ZnO dopé de Tm puisse adopter l'état ferromagnétique.

L'étude des défauts de types lacunaires d'oxygène a permis de stabiliser tous nos matériaux dans l'état ferromagnétique à l'exception du ZnO dopé de Ho et Tm. Alors que la lacune du zinc a amélioré de façon générale le ferromagnétisme de tous les matériaux à l'exception du ZnO dopé de Tb.

Résumé

Dans ce travail, la structure électronique et les propriétés magnétiques du ZnO dopé par les terres rares (RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm) ont été étudiées et cela en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW) qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les calculs ont montré que le couplage magnétique entre les ions terre rares dans les sites proches voisins est antiferromagnétique pour le ZnO dopé par le Gd, Dy et Tm et ferromagnétique pour le ZnO:RE (RE= Eu, Tb, Ho et Er). Pour le ZnO:Eu, les états 4f interagissent avec les niveaux d'énergie qui définissent le bas de la bande de conduction, ce qui n'est pas le cas des autres matériaux. Ceci indique la fiabilité des porteurs à spin polarisés dans le ZnO:Eu. Afin de déterminer l'origine du ferromagnétisme, l'influence du dopage du type n et p ainsi que celle des lacunes d'oxygène et du zinc (VO, VZn) a été étudiée. Pour le ZnO:Eu, le ferromagnétisme peut être amélioré par l'injection de trous et des lacunes d'oxygène. Pour le ZnO:Gd qui présente une phase antiferromagnétique à l'état fondamental, le ferromagnétisme peut être généré pour une concentration élevée des électrons. Le dopage en électrons et trous semble aussi avoir de l'effet sur les autres matériaux.

Abstract

In this work, the electronic structure and the magnetic properties of ZnO doped with rare earth ions (RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm) were studied using the full-potential linearised augmented-plane wave (FP-LAPW) which is based on the functional theory density (DFT). Calculations have shown that the magnetic coupling between the rare earth ions in the nearest neighbors sites is antiferromagnetic for Gd, Dy and Tm doped ZnO and ferromagnetic for ZnO: RE (RE = Eu, Tb, Ho and Er). For ZnO: Eu, the 4f states interact with the energy levels that define the bottom of the conduction band, which is not the case of other materials. This indicates the reliability of spin polarized carriers in the ZnO: Eu. To determine the origin of ferromagnetism, the influence of n-type and p-type doping was studied, the oxygen and zinc vacancies (VO, VZn) as well. For ZnO:Eu, ferromagnetism can be improved by the injection of holes and oxygen vacancies. The ZnO:Gd is found to favour the antiferromagnetic phase. The ferromagnetism can be achieved by appropriate electron doping and generation of oxygen vacancies. Doping electrons and holes also appears to have an effect on other materials.

لقد قمنا في هذا العمل بدراسة التركيبية الإلكترونية و الخصائص المغناطيسية لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالعناصر الأرضية النادرة (Tm, Eu, Ho, Dy, Tb, Gd, Er) باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) التي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). لقد أظهرت الحسابات أن الإقتران المغناطيسي بين الأيونات الأرضية النادرة عندما تكون متواجدة في مواقع متجاورة تكون ذات طبيعة مغناطيسية حديدية متضادة بالنسبة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم ب (Tm, Dy, Gd) و مغناطيسية حديدية بالنسبة لبقية المواد (Eu, Ho, Tb, Er) . بالنسبة إلى ZnO:Eu, تتفاعل حالات 4f مع مستويات الطاقة التي تحدد الجزء السفلي من نطاق التوصيل، بينما يختفي هذا التفاعل بالنسبة إلى باقي الأيونات الأرضية النادرة، مما يدل على كفاءة الناقلات ذو العزم الزاوي المستقطب داخل ZnO:Eu. من أجل تحديد أصل المغناطيس الحديدي قمنا بدراسة تأثير التطعيم السالب (type n) و التطعيم الموجب (type p). كذلك قمنا بدراسة تأثير فراغات الزنك (V_{Zn}) و الأكسجين (V_0). بالنسبة إلى ZnO:Eu, يمكن تحسين المغناطيس الحديدي عبر التطعيم بالفجوات (trous) او بفراغات الأكسجين (V_0). بالنسبة إلى ZnO:Gd, الذي يكون في حالة المغناطيس الحديدي المضاد في الحالة الأولية, يمكن تغييره إلى مغناطيس الحديدي عبر التطعيم بنسبة عالية من الإلكترونات. يمكننا القول ان هناك تأثير على باقي المواد عند التطعيم بالإلكترونات و الفجوات.