

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

DJEBBAR Houda

Spécialité : Physique

Option : Sciences des Matériaux

Intitulée

*Influence du dopage sur les interactions magnétiques
dans les composés III-V*

Soutenue le 15 décembre 2021

Devant le jury composé de :

Président :

BASSOU Ghaouti

Professeur, Université Djillali Liabès SBA

Examineurs :

MANSSOUR Omar

Professeur, Université de Djelfa

MAHMOUD YUCEF Mahmoud

Professeur, Université Djillali Liabès SBA

Directeur de thèse :

LAKDJIA Abdelaziz

Professeur, Université Djillali Liabès SBA

Année universitaire 2021-2022

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents.

A mon très cher mari Ali.

A mes frères et mes sœurs

A mes amies

A toute la famille Haddade, Djebbar et Taleb.

Djebbar Houda

Remerciements

Je remercie Allah tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser cette thèse.

Je remercie notre encadreur ; Pr : Lakdja Abdelaziz pour l'attention qu'il nous a apporté, et le cadre de travail qu'il nous a offert. Ainsi que pour sa méthodologie et ses conseils si précieux.

Je tiens également à remercier madame Bassou Ghaouti professeur à l'université de Djillali Liabès et directrice du Laboratoire de Microscopie, Microanalyse de la Matière et Spectroscopie Moléculaire, Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès, d'avoir accepté de présider le jury, et examiné mon travail...

Je remercie aussi le Professeur Manssour Omar et le Professeur Mahmoud youcef Mahmoud de m'avoir fait honneur d'être parmi les membres du jury.

Je remercie également le professeur Rozale Habib et le professeur Chahed Abbes pour leur aide et leur conseil et leur encouragement.

Sans oublier la plus belle rencontre inattendue de ma vie. Mon mari et mes deux préférés avec qui j'ai partagé beaucoup d'émotion et de joie. Je leur exprime ici mes remerciements pour leur soutien constant dans les moments difficiles de mon travail.

Résumé

Une méthode de calcul ab-initio a été utilisée pour étudier les propriétés structurales et électroniques et magnétiques des composés binaires GaP, GaN, CaN, KN et des composés ternaires $\text{Ga}_{1-x}\text{K}_x\text{P}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Ca}_x\text{P}$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées potentiel (FP-LAPW), et étudier les propriétés de l'alliage $\text{K}_x\text{Ca}_{1-x}\text{N}$ mais en utilisant la méthode des pseudopotentiels couplée aux ondes planes (PP-PW). L'énergie de d'échange-corrélation est décrite dans l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE. Pour les propriétés structurales Les résultats de calculs on montré que le paramètre de maille augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration de K, Ca en accord avec la loi de Vegard des composés ternaires $\text{K}_x\text{Ca}_{1-x}\text{N}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Ca}_x\text{P}$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{K}_x\text{P}$. et pour les propriétés électroniques nous ont permis de constater en détails le caractère demi-métallique ferromagnétique des composés $\text{K}_x\text{Ca}_{1-x}\text{N}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Ca}_x\text{P}$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{K}_x\text{P}$, Les structures électronique ont montré que les spins majoritaires sont métalliques a cause de l'existence d'une forte hybridation entre les états p de l'atome (N, P) et les états s de l'atome de (K, Ca) dominant le niveau de fermi, Tandis que les spins minoritaires sont semiconducteurs, qui sont caractérisés par un gap demi-métallique. Concernant les propriétés magnétiques, Le moment magnétique total est prédominé par la contribution majeure du moment local de l'atome magnétique P et N avec de faibles contributions de l'autre atome K et Ca et la région interstitielle des matériaux $\text{K}_x\text{Ca}_{1-x}\text{N}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Ca}_x\text{P}$ et $\text{Ga}_{1-x}\text{K}_x\text{P}$ étudiés.

Mots clés:

FP-LAPW, PP-PW, GGA PBE, Semiconducteurs, demi-métallique, alliage.

Abstract

An ab-initio calculation method was used to study the structural and electronic and magnetic properties of binary compounds GaP, GaN, CaN, KN and ternary compounds $\text{Ga}_{1-x}\text{K}_x\text{P}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Ca}_x\text{P}$ using the linearized potential augmented plane wave method (FP-LAPW) and study the properties of the $\text{K}_x\text{Ca}_{1-x}\text{N}$ alloy but using the pseudopotentials method coupled to plane waves (PP-PW). The exchange-correlation energy is described in the generalized gradient approximation GGA-PBE. For structural properties Calculation results have shown that the lattice parameter increases linearly with increasing concentration of K, Ca in accordance with Vegard's law of the ternary compounds $\text{K}_x\text{Ca}_{1-x}\text{N}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Ca}_x\text{P}$ and $\text{Ga}_{1-x}\text{K}_x\text{P}$ and for the

electronic properties allowed us to observe in detail the ferromagnetic semi-metallic character of the compounds $K_xCa_{1-x}N$, $Ga_{1-x}Ca_xP$ and $Ga_{1-x}K_xP$, Electronic structures have shown that the majority spins are metallic because of the existence of a strong hybridization between the p states of the atom (N, P) and the s states of the atom of (K, Ca) dominating the fermi level, While the minority spins are semiconductors, which are characterized by a semi-metallic gap. Regarding magnetic properties, The total magnetic moment is predominated by the major contribution of the local moment of the magnetic atom P and N with weak contributions of the other atom K and Ca and the interstitial region of the materials $K_xCa_{1-x}N$, $Ga_{1-x}Ca_xP$ and $Ga_{1-x}K_xP$ studied.

Key words:

FP -LAPW, PP-PW, GGA PBE, Semiconductors, semi-metallic, alloy.

المخلص

تم استخدام طريقة حساب ab-initio لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية للمركبات الثنائية GaP, KN, CaN, GaN والمركبات الثلاثية $Ga_{1-x}Ca_xP$, $Ga_{1-x}K_xP$ باستخدام أسلوب الموجات المسطحة الخطية المتزايدة (FP-LAPW), ودراسة خصائص سبيكة $K_xCa_{1-x}N$ ولكن باستخدام طريقة القدرات الزائفة المقترنة بالموجات المستوية (PP-PW). يتم وصف طاقة الارتباط التبادلي في تقريب التدرج المعمم GGA-PBE. بالنسبة للخصائص الهيكلية, أظهرت نتائج الحساب أن معامل الشبكة يزداد خطياً مع زيادة تركيز K و Ca وفقاً لقانون Vegard للمركبات الثلاثية $K_xCa_{1-x}N$, $Ga_{1-x}Ca_xP$ و $Ga_{1-x}K_xP$. وبالنسبة للخصائص الإلكترونية فقد سمحت لنا بمراقبة الطابع المغناطيسي شبه المعدني بالتفصيل للمركبات $K_xCa_{1-x}N$, $Ga_{1-x}Ca_xP$ و $Ga_{1-x}K_xP$, أظهرت الهياكل الإلكترونية أن الأغلبية تدور معدنية بسبب وجود تهجين قوي بين الحالات p للذرة (P, N) والحالات s للذرة (Ca, K) المسيطرة على مستوى فرمي. بينما يدور الأقلية أشباه موصلات, التي تتميز بفجوة شبه معدنية. فيما يتعلق بالخصائص المغناطيسية, إجمالي العزم المغناطيسي يسود المساهمة الرئيسية للعزم المحلي للذرة المغناطيسية P و N مع الإسهامات الضعيفة للذرة الأخرى K و Ca والمنطقة الخالية للمواد $K_xCa_{1-x}N$, $Ga_{1-x}Ca_xP$ و $Ga_{1-x}K_xP$ المدروسة.

الكلمات: الرئيسية

FP - LAPW, PP-PW, GGA PBE, أشباه الموصلات, شبه معدنية, سبيكة

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	3
1Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	5
1-1-Introduction.....	5
1-2-Approximation de Hartree.....	5
1-3-Approximation de Hartree –Fock.....	5
1-4- L’approximation de Hartree-Fock-Slater.....	6
1-5- Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste	6
1-5-1- Principe des calculs DFT.....	6
1-5-2- L’équation de Schrödinger d’un cristal.....	7
1-6- Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	7
1-6-1- L’état fondamental.....	7
1-6-2- L’approche de Thomas-Fermi.....	8
1-6-3-Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	8
1-6-4- Les équations de Kohn et Sham.....	9
1-7- La fonctionnelle d’échange-corrélation.....	10
1-7-1- L’approximation de la densité locale (LDA).....	10
1-7-2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	11
Références.....	13
2-Méthodes de calcul.....	14
2-1- Introduction.....	14
2-2-La méthode des ondes planes augmentées.....	14
2-3-Principe de la méthode LAPW.....	16
2-4-La méthode LAPW+LO.....	17
2-5-La méthode APW+lo.....	18
2-6- Effet de l’énergie de linéarisation.....	19
2-7- Construction des fonctions radiales.....	19
2-8- Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	19
2-8- 1-Fenêtres d’énergies multiples.....	20

2-8- 2-Développement en orbital local.....	20
2-9- Code WIEN2k.....	21
2-10-La Méthode des ondes planes et du pseudopotentiel	23
2-10-1 Introduction.....	23
2-10-2- Les ondes planes.....	24
a-Ondes de Bloch.....	24
b-Transformée de Fourier.....	25
c-Base variationnelle.....	25
d-Quadrillage régulier.....	26
2-10-3 L'approximation du pseudopotentiel.....	27
2-10-4 Théorème d'annulation de Phillips-Kleinman.....	28
2-10-5 Pseudo-potentiels à normes conservées.....	30
2-10-6 Pseudopotentiel ultra-doux (USPP).....	30
2-11 Code PWSCF.....	31
3 Détails des calculs.....	32
Références	33
3-Propriétés des composés binaires.....	35
3-1-Propriétés structurales.....	35
3-1-1-GaN et GaP.....	35
3-1-2- CaN et KN.....	35
3-2-propriétés élastiques.....	39
3-3-Propriétés électroniques	43
3-3-1-La Structure de bandes.....	43
3-3-1-a-GaP et GaN.....	43
3-3-1-b-CaN et KN.....	44
3-3-2-la densité d'états.....	48
3-4-Propriétés magnétiques des composés XN (x=Ca, K).....	53
4-Propriétés des alliages Ga _{1-x} X _x P.....	56
4-1-Les propriétés structurales.....	56
4-2-Les propriétés électroniques.....	57
4-3-Les propriétés magnétiques.....	61

Propriétés de l'alliage $KxCa_{1-x}N$	63
5-1-Propriétés structurales.....	63
5-2-Propriétés électroniques.....	66
5-3-Propriétés magnétiques.....	68
Références	72
Conclusion.....	75

Introduction générale

Introduction générale

L'un des phénomènes les plus importants de la physique actuelle des semi-conducteurs est lié au spin de l'électron en relation avec l'information quantique, c'est la spintronique. La spintronique au sens large recouvre phénomènes assez différents : contrôle de l'essorage par la lumière, champ électrique, courant électrique. Dans certains cas, les semi-conducteurs peuvent avoir des avantages par rapport aux métaux en particulier. C'est le cas pour la réalisation de nouveaux dispositifs intégrés, combinant spintronique et électronique traditionnelle, comme le transistor à effet de champ de spin. Les semi-conducteurs peuvent apporter ici les avantages d'une durée de vie de spin plus longue que dans les métaux, et effets de résonance liés à la quantification des niveaux d'énergie typiques des puits ou des boîtes quantiques. Dans ce champ, un verrou technologique reste le contrôle de l'injection de courant polarisé en spin dans un semi-conducteur et celui de la transformation d'une accumulation de spin en un signal électrique. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ont été largement étudiés en raison de ses propriétés inhérentes à la fois au comportement semi-conducteur et ferromagnétique [1]. Au cours de la dernière décennie, un nouveau matériel, à savoir d^0 ferroaimants, ont été largement étudiés. A base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, l'origine du magnétisme provient de la polarisation des orbitales p de l'anion. Sans aucune contribution directe des électrons d, ces matériaux représentent des candidats sérieux dans le domaine spintronique. Études précédentes sur les métaux alcalins et alcalino-terreux avec des éléments V et VI ont prédit une demi-métallicité avec l'ordre ferromagnétique [2–16]. Le moment magnétique total s'est avéré être entier selon les états vides au niveau de Fermi. En particulier, à base de nitrure

Les composés présentent du ferromagnétisme dans diverses structures comme binaires et aussi dans des structures de type Heusler [17, 18]. De plus, la stabilité élastique et vibrationnelle a été confirmée pour certains composés binaires tels que RbN et CsN [19].

La prédiction de nouveaux matériaux semi-conducteurs magnétiques Dilués (DMS) est le principal but de cette thèse. Donc par conséquent, nous nous sommes, intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés binaires GaP, GaN, KN et CaN et ternaires $K_xCa_{1-x}N$, $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$ ($x= 0, 0.25, 0.5$ et 1) en utilisant deux méthodes la méthode FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*) et pseudopotentiels.

Le travail est divisé en cinq chapitres après une introduction générale :

- Dans le premier chapitre nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient généralisé (GGA).
- Le deuxième chapitre est consacré à la méthode FP-APW et pseudopotentiels.
- Dans le troisième chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats de l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés binaires GaP, GaN, KN et CaN.
- Dans le quatrième et le cinquième chapitre nous présentons l'ensemble des résultats de l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages, $Ga_{1-x}Ca_xP$, $Ga_{1-x}K_xP$ et $K_xCa_{1-x}N$ respectivement.

Ces résultats sont commentés et comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

References

- [1] Ohno, H.: Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science* 281, 951–956 (1998).
- [2] Sieberer, M., Redinger, J., Khmelevskiy, S., Mohn, P.: Ferromagnetism in tetrahedrally coordinated compounds of *ii-v* elements: Ab initio calculations. *Phys. Rev. B.* 73, 024404 (2006).
- [3] Yao, K.L., Jiang, J.L., Liu, Z.L., Gao, G.Y.: First principle prediction of half-metallic ferromagnetism in zinc-blende $M\text{Bi}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *Phys. Lett. A.* 359, 326–329 (2006).
- [4] Volnianska, O., Jakubas, P., Boguslawski, P.: Magnetism of CaAs , CaP , and CaN half-metals. *J. Alloy. Compd.* 423, 191–193 (2006).
- [5] Gao, G.Y., Yao, K.L., Sasoglu, E., Sandratskii, L.M., Liu, Z.L., Jiang, J.L.: Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC , SrC , and BaC from first principles. *Phys. Rev. B.* 75, 174442 (2007).
- [6] Volnianska, O., Boguslawski, P.: Magnetic and structural properties of *IIA-V* nitride. *Phys. Rev. B.* 75, 224418 (2007).
- [7] Geshi, M., Kusakabe, K., Nagara, H., Suzuki, N.: Synthetic ferromagnetic nitrides: first-principles calculations of CaN and SrN . *Phys. Rev. B.* 76, 054433 (2007).
- [8] Gao, G.Y., Yao, K.L.: Half-metallic *sp*-electron ferromagnets in rocksalt structure: the case of SrC and BaC . *Appl. Phys. Lett.* 91, 082512 (2007).
- [9] Gao, G.Y., Yao, K.L., Liu, Z.L., Jiang, J.L., Yu, L.H., Shi, Y.L.: Search for new half-metallic ferromagnets in zinc blende CaSi and CaGe by first-principles calculations. *J. Phys.-Condens. Mat.* 19, 315222 (2007).
- [10] Li, Y., Yu, J.: Breakdown of half-metallic ferromagnetism in zincblende *II-v* compounds: first-principles calculations. *Phys. Rev. B.* 78, 165203 (2008).
- [11] Zhang, C.W., Yan, S.S., Li, H.: Half-metallic ferromagnetism in wurtzite SrC . *Phys. Status Solidi B.* 245, 201–205 (2008).

- [12] Zhang, C.W.: Half-metallic ferromagnetism in the zinc-blende MC (M = Li, Na and K). *J. Phys. D Appl. Phys.* 41, 085006 (2008).
- [13] Dong, S., Zhao, H.: First-principles studies on magnetic properties of rocksalt structure MC (M=Ca, Sr, and Ba) under pressure. *Appl. Phys. Lett.* 98, 182501 (2011).
- [14] Yan, E.: Half-metallic properties in rocksalt and zinc-blende M N (M=Na, K): a first-principles study. *Physica B.* 407, 879–882 (2012).
- [15] Zhang, W., Song, Z., Peng, B., Zhang, W.: Electronic structure and magnetism in m(=IA, IIA)C compounds with the rocksalt structure. *J. Appl. Phys* 112, 043905 (2012).
- [16] Lakdja, A., Rozale, H., Chahed, A.: Half-metallic ferromagnetism in the hypothetical RbN and CsN compounds: first-principles calculations. *Comp. Mater. Sci.* 67, 287–291 (2013).
- [17] Lakdja, A., Rozale, H., Sayede, A., Chahed, A.: Origin of ferromagnetism in the half-HeuslerXRbCs compounds (X=N, P and As). *J. Magn. Magn. Mater.* 354, 235–238 (2014).
- [18] Rozale, H., Lakdja, A., Amar, A., Chahed, A., Benhelal, O.: Halfmetallic ferromagnetism in the full-Heusler compounds KCax2 (X=C, N, and O). *J. Magn. Magn. Mater.* 69, 229–233 (2013).
- [19] Lakdja, A.: Structural and phonon dynamical stability of the hypothetical RbN and CsN compounds. *Comp. Mater. Sci.* 89, 1–5 (2014).

Chapitre 1

Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

1 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

1-1-Introduction :

Les méthodes de premiers principes de type ab-initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation...

La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce chapitre, les principales méthodes approximatives de résolution de ces équations seront brièvement exposées. Dans la suite, la méthode sur laquelle repose le code WIEN2K utilisé dans ce travail sera présentée.

1-2-Approximation de Hartree:

Dans cette approximation [1], Hartree décrit la fonction d'onde à N électrons comme un produit de N fonctions mono électronique en utilisant une forme approchée pour les fonctions d'ondes :

$$\Psi_{\text{Approchée}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \Psi_N(r_N) \quad (1.1)$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ou les particules sont considérées comme indépendantes ce revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin, donc, la répulsion inter électronique de l'hamiltonien est omise. La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons, donc les électrons sont considérés comme des fermions et donc, elle ne satisfait pas au Principe de Pauli qui exige le changement de signe de Ψ quand il y a une permutation de deux électrons, et la fonction totale doit être asymétrique, et représenté sous la forme suivante :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1.2)$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.

1-3-Approximation de Hartree –Fock:

L'approximation de Hartree -Fock [2] a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du «Principe d'exclusion de Pauli» pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation Fock a exprimé la fonction d'onde multiélectronique Ψ comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonction d'onde mono électronique.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(N) \\ \Psi_2(1) & & & \\ \Psi_N(1) & & & \Psi_3(N) \end{vmatrix} \quad (1.3)$$

L'énergie électronique moyenne E_e est obtenue par une minimisation de l'hamiltonien électronique en appliquant le Principe variationnel:

$$E(\Psi) = \frac{\int \Psi^* \cdot H \cdot \Psi}{\int \Psi^* \cdot \Psi} \cdot dt \quad (1.4)$$

La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales, et la meilleure fonction d'onde est recherchée en basant sur cette procédure. Avec cette idée, Hartree-Fock ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connue comme les équations de Hartree-Fock, qu'ils peuvent être vue comme les équations de Schrödinger pour un électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons.

1-4- L'approximation de Hartree-Fock-Slater:

Slater [3] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme:

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (1.5)$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma mono-électronique est l'approximation locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous exposons ci-dessous.

1-5- Formalisme de la mécanique quantique non-relativiste :

1-5-1- Principe des calculs DFT :

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [4]. A des fins d'interprétation des mesures expérimentales, de prévoir des effets nouveaux, ou de concevoir des nouveaux matériaux, plusieurs modèles théoriques ont été proposés. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin positionnés à \vec{r}_i et \vec{R}_i , respectivement.

1-5-2- L'équation de Schrödinger d'un cristal :

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t) \quad (1.6)$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particule, où l'ensemble ri contient les variables décrivant la position des électrons, et Ri celles décrivant la position des noyaux, H est l'hamiltonien du système. La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [5].

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t) \quad (1.7)$$

Où dans le cas simple, l'hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}(\vec{r})_e + \hat{T}(\vec{R})_N + \vec{V}(\vec{r})_{ee} + \vec{V}(\vec{R})_{NN} + \vec{V}(\vec{r}, \vec{R})_{Ne} \quad (1.8)$$

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

1-6- Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [6].

1-6-1- L'état fondamental :

Le concept fondamental de la fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électrique en interaction dans un potentiel est exprimé seulement en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [7] et de Fermi [8]. En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est en fonction de sa densité électronique [7, 8]. Cependant ce modèle comportait quelques points faibles, il manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Environ quarante ans plus tard, d'autres pionniers comme Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie

exacte et plus élaborée. Ils ont formellement établi la densité électronique comme la quantité décrivant le système électronique, et ont établi la DFT comme étant la méthode qui détermine la densité de l'état fondamental.

1-6-2- L'approche de Thomas-Fermi :

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électron en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électron en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créée par l'ensemble des noyaux fixes. L'énergie totale du système se constitue par :

1. L'énergie cinétique des électrons.
2. L'interaction coulombienne des électrons.
3. L'interaction des électrons avec les noyaux.
4. L'énergie d'échanger et de corrélation.

L'énergie totale est déterminée par la théorie qui a fait une approximation très draconienne, où représente l'énergie cinétique du système est représentée par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. L'énergie cinétique par unité de volume d'un gaz d'électron dépend seulement de la densité des électrons

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10m} \hbar^2 \rho^{3/5} \quad (1.9)$$

\hbar : La constante de Planck réduite.

m : La masse électronique

ρ : La densité électronique.

1-6-3-Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E [\rho(r)] \quad (1.10)$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1.11)$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r) d^3r \quad (1.12)$$

$$\text{Où : } F[\rho(r)] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (1.13)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à Plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera Relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

1-6-4 -Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [9] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{ext}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (1.14)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr + V_{xc} + V_{ext} \right] / \phi_i \rangle = \epsilon_i / \phi_i \rangle \quad (1.15)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.16)$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupés: $\rho(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i(r)^* \phi_i(r)$ (1.17)

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (1.15), appelés équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

1-7- La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'effet d'échange, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ . La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $1/|r - r'|$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self- interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

1-7-1- L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (1.18)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ représente l'énergie d'échange + corrélation d'un gaz d'électron uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (1.19)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.20)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation. La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [10], Ceperly et Alder [11], Perdew et Zunger [12], Kohn et Sham [9], Hedin et Lundqvist [13] et Perdew et Wang [14].

1-7-2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé, GGA pour 'Generalized Gradient Approximation'. On considère alors un gaz d'électron uniformément variant, où cette approximation tient compte du gradient de la densité électronique, en remplaçant la fonction par une fonction $\varepsilon_{xc}(\rho)$ locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$.

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \quad (1.21)$$

Ou encore

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), |\nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r})|, |\nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})|] \quad (1.22)$$

On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [15] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [16] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [17]. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas, notamment pour les systèmes magnétiques et les systèmes avec des fortes variations de densité électronique. Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées pour mieux décrire les interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée [18].

Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fine.

References:

- [1] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [2] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [3] J. C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [4] F. Bassani and G. PastoriParravicini, in Electronic States and Optical Transition in Solids, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [5] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Phys. Rev. 28 (1926) 1049.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn "Inhomogeneous Electron Gas". Phys. Rev. B136 (1964) 864-870.
- [7] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [8] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [9] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [10] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [11] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566(1980).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [13] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [15] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the density, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [16] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [17] J.P. Perdew et al., Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [18] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 2544.

Chapitre 2

Méthodes de calcul

2- Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) :

2-1- Introduction :

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo-potentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées "*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*" (FP-LAPW) [1] ».

2-2-La méthode des ondes planes augmentées :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [2]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont de la forme "Muffin-tin" (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérées comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure 2-1).

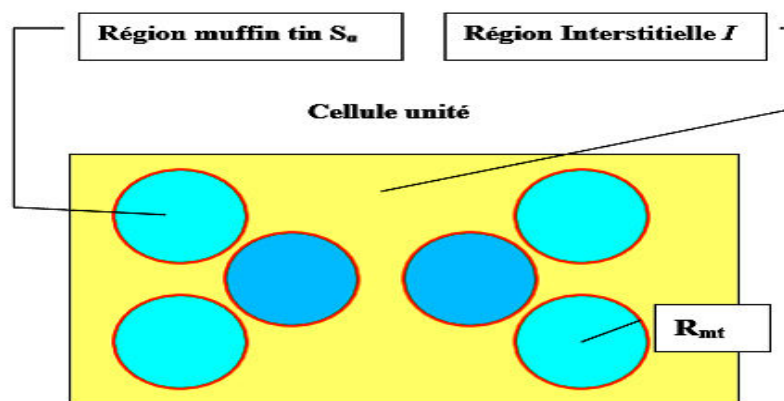


Figure 2-1 : Potentiel "Muffin-Tin"

Alors la fonction d'onde $\psi(r)$ est la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.1)$$

Où Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} et $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.2)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (2.2) sont orthogonales à tout état propre du coeur mais Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [3]. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_{Gjl} (|K + g| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (2.3)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de

Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G.

Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point K) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (2.3). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling[4] et par Andersen [3]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2-3-Principe de la méthode LAPW :

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}Y_l(r) = r U_l(r) \quad (2.4)$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}Y_l(r) Y_{lm}(r)] & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.5)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de

bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (2.6)$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique. La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. Takeda et Kubler [5] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N=1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée.

On retrouve la méthode LAPW standard pour N=2 et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [6] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

2-4-La méthode LAPW+LO :

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [6] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO :

$$\emptyset_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}r < R_\alpha \quad (2.7)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2-5-La méthode APW+lo :

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al [7] nommée la méthode APW+lo dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendante en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient des deux types de fonctions d'ondes.

Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergie E_l fixées :

$$\emptyset(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.8)$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\emptyset(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ (A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}(r, E_{1,l})) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.9)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [8].

2-6- Effet de l'énergie de linéarisation :

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW.

On optimise ce paramètre E_l , on calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. La condition d'orthogonalité des fonctions radiales aux états du coeur est satisfaite que si ces états du coeur ont le même paramètre d'énergie de linéarisation, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW dépend du choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du coeur et les bases LAPW apparaitre des faux états du coeur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes, Cependant si le paramètre d'énergie de linéarisation est égal à l'énergie de l'état du coeur, ce problème sera résolu.

2-7- Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle et elles sont développées numériquement sous la forme de fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT on tenir compte que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer:

- Les fonctions radiales (r) et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites et aux conditions de normalisation.

2-8- Amélioration de la méthode FP-LAPW :

L'objectif de la méthode FP-LAPW est d'acquérir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [9]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [10, 11] et les éléments des métaux de transition [12, 13, 14]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de coeur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation:

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

2-8- 1-Fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus couramment utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre d'énergie en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [11, 15]. Cette technique de traitement est illustrée dans la Figure 2-2. Dans cette procédure, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais simultanément sous le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est fondée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a l'apparition des bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

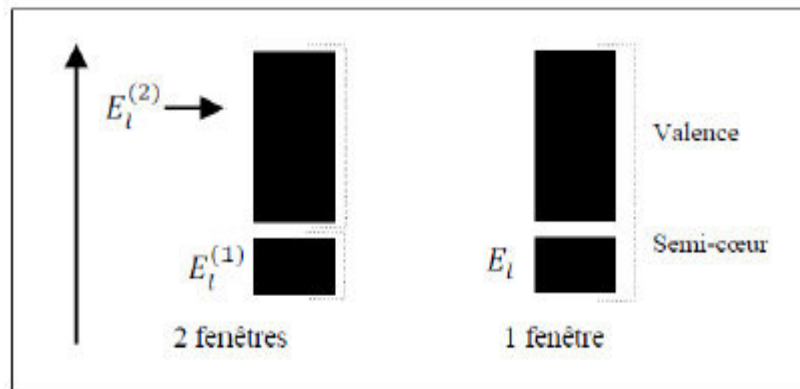


Figure 2-2:Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur

2-8- 2-Développement en orbital local :

Le développement de la méthode LAPW est fondé sur une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter

toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulièrement l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites qui ont proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})Y_{lm}(r) \quad (2.10)$$

Où les coefficients C_{lm} ont la même nature que A_{lm} et B_{lm} . Par ailleurs, cette approche réduit l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2-9- Code WIEN2k :

Dans cette section sera présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code WIEN2k. En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, WIEN2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de cœur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin).

La Figure 2.3 résumé le fonctionnement et la structure de WIEN2k.

Un paramètre essentiel est $RMT_{\min} * K_{\max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K. Les vecteurs K qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{\max} . Le paramètre $RMT_{\min} * K_{\max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à WIEN2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (moments magnétiques, énergie totale....) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états, la structure de bandes,.....

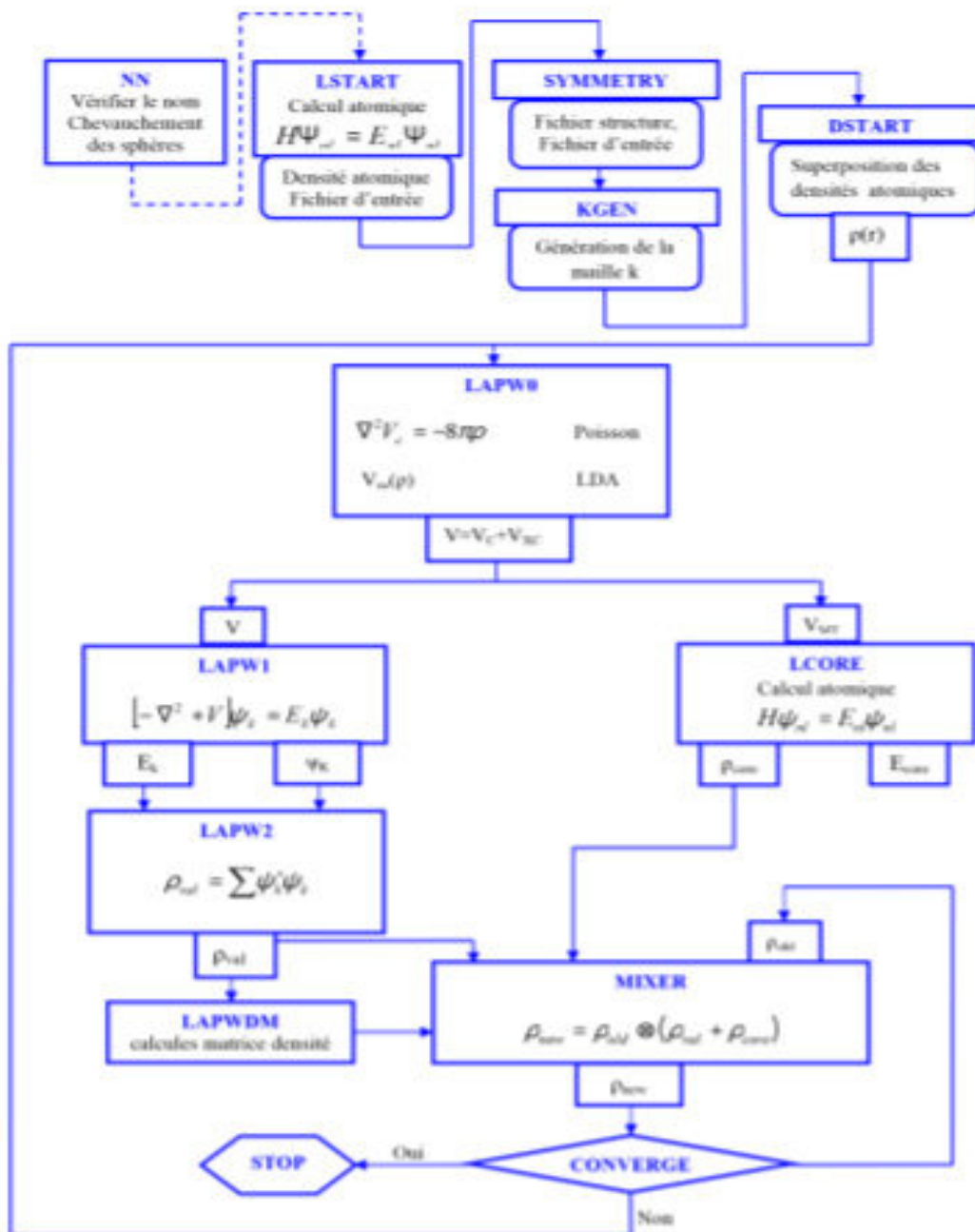


Figure2-3:Structure du code Wien2k

2-10-La Méthode des ondes planes et du pseudopotentiel:

2-10-1 Introduction

Les recherches théoriques et expérimentales dans le domaine des sciences des matériaux ont connu un grand progrès, grâce à l'apport précieux de la physique numérique, qui a permis la découverte de techniques de calculs performantes, telle que les méthodes empiriques, semi-empiriques et de premier principe (ab-initio).

Les méthodes de premier principe, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bande d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques des semiconducteurs, dont la largeur du gap.

Les méthodes de premier principe utilisées pour la résolution de l'équation de Kohn et Sham basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont la méthode du pseudopotentiel (PW) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques des matériaux.

Afin de résoudre l'équation de Kohn et Sham d'un cristal, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde, et une méthode pour définir la forme du potentiel.

La méthode du pseudopotentiel consiste à considérer que le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur est un pseudopotentiel fini. Ce potentiel simplifie la résolution de l'équation de Kohn et Sham, en considérant un développement des fonctions d'ondes sur une base relativement petite d'ondes planes. On considère un système cristallin périodique basé sur la répétition d'une cellule unité de volume Ω . Les états propres de l'équation de Kohn et Sham pour une particule indépendante, dans un système où les électrons baignent dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, sont donnés par :

$$H_{eff}(r) \varphi_i(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.11)$$

Dans un cristal, le potentiel effectif est périodique et peut être développé en séries de Fourier sommées sur tous les vecteurs G du réseau réciproque :

$$v_{eff}(r) = \sum_G v_{eff}(G) \exp(iG \cdot r) \quad (2.12)$$

Nous pouvons écrire l'énergie potentielle sous la forme :

$$v_{eff}(G) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} v_{eff}(r) \exp(-iG \cdot r) dr \quad (2.13)$$

Où Ω_{cell} est le volume de la maille primitive.

La méthode du pseudopotentiel est très bien adaptée pour les semi-conducteurs IV-IV et III-V. Dans cette méthode les électrons de cœur sont peu affectés par les potentiels des noyaux environnants.

2-10-2- Les ondes planes:

La base d'ondes planes, délocalisée, est la plus couramment utilisée en physique du solide. Elle a en effet prouvé en plusieurs reprises son efficacité et sa facilité d'utilisation. Les avantages les plus régulièrement mis en évidence pour une base de **PW** sont de plusieurs ordres:

a-Ondes de Bloch:

Le premier provient de la signification physique d'une base de **PW**. En effet, selon le théorème de Bloch [16], la périodicité des fonctions d'ondes du système est déterminée par la périodicité du réseau cristallin. Les fonctions d'ondes de Bloch s'écrivent naturellement, sous la forme d'une somme de **PW**:

$$\Psi_{nk}(r) = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_G c_{nk}(G) e^{i(k+G)r} \quad (2.14)$$

Avec \mathbf{G} les vecteurs du réseau réciproque, \mathbf{k} les vecteurs d'onde appartenant à la première zone de Brillouin, n l'index de bande et Ω le volume du système. Au niveau numérique, la périodicité du système réel est prise en compte par l'utilisation conjointe d'une cellule unité de simulation (super-cellule) et des conditions aux bords périodiques (PBC).

b-Transformée de Fourier:

Le second provient de la facilité d'utilisation d'une base de **PW**. En effet, si les fonctions d'ondes sont développées sur une base de **PW**, il est alors possible de passer facilement de l'espace réel à l'espace réciproque (et inversement) en utilisant les transformées de Fourier rapides tridimensionnelles (3dim-FFT). L'utilité d'une telle procédure (changement d'espace) peut provenir par exemple de la nécessaire transformation d'un produit de convolution en un produit simple ou de la possibilité de transformer une interaction à longue portée dans un espace, donc difficile à calculer, en une interaction à courte portée dans l'autre espace. Par exemple, en définissant $\rho(G) = \frac{1}{\Omega} \int e^{-iGr} \rho(r) dr$ comme la transformé de Fourier directe de la densité électronique

$$\rho(r) = \sum_{nk} f_{nk} |\Psi_{nk}(r)|^2 \quad (2.15)$$

Avec f_{nk} le nombre d'occupation de l'orbitale nk , et n l'indice de la couche électronique. on peut réécrire le potentiel et l'énergie d'Hartree de la manière suivante:

$$E_H = \frac{\Omega}{2} \sum_G \frac{4\pi}{G^2} |\rho(G)|^2 \text{ et } v_H(r) = \sum_G \frac{4\pi}{G^2} \rho(G) e^{iGr} \quad (2.16)$$

L'énergie cinétique s'exprime elle aussi dans l'espace réciproque,

$$E_K = \sum_{nk} f_{nk} \langle \tilde{\Psi}_{nk} \left| -\frac{\Delta}{2} \right| \tilde{\Psi}_{nk} \rangle = \sum_{nk} f_{nk} \sum_G \frac{(k+G)^2}{2} |c_{nk}(G)|^2 \quad (2.17)$$

c-Base variationnelle:

Le troisième avantage provient de la simplicité avec laquelle la base de **PW** utilisée numériquement peut être contrôlée. En effet, dans les codes de calcul, le développement (2.14) doit être tronqué et seul un certain nombre de **PW** est pris en compte. Cependant, cette méthode (qui consiste à écrire la fonction d'onde comme un développement tronqué) est variationnelle puis qu'il est possible d'augmenter sûrement et régulièrement la précision du calcul en ajoutant des **PW** et donc de s'approcher de la solution numérique exacte dans un espace à dimension infinie. Le nombre d'ondes planes considéré, déterminant la précision du calcul, peut être défini par l'intermédiaire de l'énergie cinétique d'un électron exprimée dans l'espace réciproque. Seules les **PW** associées à une énergie cinétique inférieure à une énergie appelée "de cutoff" E_{cut} telle que:

$$\frac{\hbar^2 K^2}{2m_e} \leq E_{cut} \quad (2.18)$$

appartiennent à la base. La dernière **PW** prise en compte, de vecteur du réseau réciproque

$$|G_{max}| = \frac{N_x 2\pi}{L_x} \text{ avec } L_x \text{ la taille de la super-cellule dans la direction } x, \text{ définit le nombre}$$

N_x de plans de **PW** dans cette direction. Le nombre total N_{tot} de **PW** compris dans la boîte définissant l'espace réciproque s'obtient alors facilement :

$$N_{tot} = N_x N_y N_z \quad (2.19)$$

Notons qu'en réalité toutes les **PW** de la boîte ne sont pas prises en compte. En effet, seules celles d'énergie inférieure ou égale à l'énergie de cutoff E_{cut} contribuent. Les **PW** conduisant à un coefficient $c_{nk}(G)$ non-nul sont comprises dans une sphère de rayon $|G_{max}|$ et de centre \mathbf{k} qui est inscrit dans la boîte.

d-Quadrillage régulier:

Enfin, le quatrième avantage des **PW** provient de la très bonne description de l'espace qui est réalisée. En effet, les **PW** quadrillent entièrement le système étudié, qu'il y ait du vide au pas, alors qu'une base d'orbitale localisée est attachée à l'atome. De plus, contrairement aux bases localisées, il n'est pas nécessaire de prendre en compte, lors de calculs de dynamique moléculaire ou d'optimisation de géométrie. Nous venons de détailler certains des avantages qui apparaissent dans un code de calcul lorsqu'une fonction d'onde est développée sur une base d'onde plane. Cette dernière, telle qu'elle est écrite dans l'Equation (2.14), caractérise l'état d'indice de bande p et de vecteur de Bloch \mathbf{k} . La densité totale $\rho(\mathbf{r})$ s'obtenant par l'intégration du module carré de cette quantité sur tous les vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin \mathbf{k} , une nouvelle approximation a été nécessaire. L'intégration sur les points \mathbf{k} a été remplacée par une somme finie sur un nombre restreint de points \mathbf{k} (voir l'Equation (2.15)) appartenant à la partie irréductible de la première zone de Brillouin (BZI). Ils sont appelés "points spéciaux" et ont été introduits par Chadi-Cohen [17]. Une méthode permettant leur génération a ensuite été proposée par Monkhorst et Pack [18].

2-10-3-L'approximation du pseudopotentiel :

La résolution de l'équation de Kohn et Sham revient à déterminer le potentiel effectif, ce potentiel est exprimé à l'aide de l'approximation du pseudopotentiel. L'idée du pseudopotentiel a été développée par Phillips et Kleinman à la fin des années 1950 [19], et par Heine et Cohen 1970 [20] et Yin et Cohen 1982 [21]. Cette idée consiste à remplacer le vrai potentiel ionique provenant des noyaux et des électrons de cœur par un potentiel effectif peu profond, agissant seulement sur les électrons de valence (l'effet d'électrons de cœur est remplacé par un pseudopotentiel effectif). Ce potentiel effectif doit conserver les propriétés de diffusion des électrons par l'atome dont il remplace le potentiel.

L'approximation du pseudopotentiel consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quelque soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Cette approximation permet de développer les fonctions d'ondes de valence sur un nombre réduit d'ondes planes.

L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets d'électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble des pseudo-fonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence.

Le potentiel ionique $V_{e-n}(r)$ provenant des noyaux et des électrons de cœur est remplacé par un pseudopotentiel $V_{ps}(r)$, qui agit sur un ensemble des pseudo-fonctions d'ondes $\phi_{ps}(r)$ qui remplacent les vraies fonctions d'ondes $\Psi(r)$, et ayant les mêmes états propres dans l'équation de Kohn et Sham. Au-delà de la région de cœur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique, de façon à ce que la pseudo fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui s'écrit par la condition :

$$\begin{cases} v_{ps} = v(r) \\ \phi_{ps} = \Psi(r) \end{cases} \text{ pour } \|r\| > r_c \quad (2.20)$$

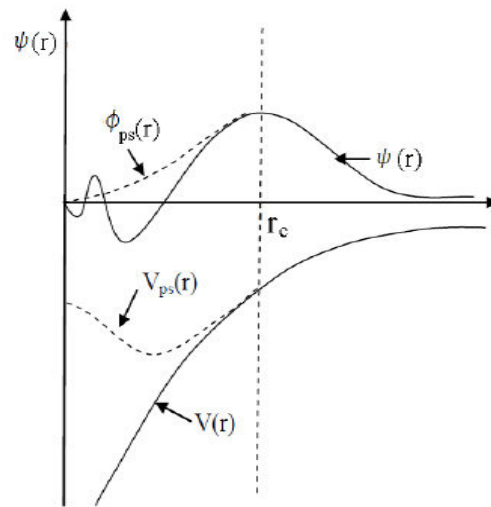


Figure 2-4 Le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde.

2-10-4 Théorème d'annulation de Phillips-Kleinman:

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger, on considère un modèle à un seul électron : [22, 23]

$$\left(\frac{p^2}{2m} + v_c(r) \right) \Psi_k(r) = E_k \Psi_k(r) \quad (2.21)$$

V_k : Le potentiel cristallin

Ψ_k : Fonction d'onde

Les électrons de valence ne sont pas affectés par la charge nucléaire entière à cause de l'écran des électrons du cœur. Dans la région du cœur la fonction d'onde des électrons de valence doit être orthogonale à celle du cœur [10]. Pour cela la vraie fonction d'onde a une oscillation spatiale étrange près du cœur, ce qui rend difficile à résoudre l'équation d'onde. On peut surmonter cette difficulté en divisant la fonction d'onde en une partie régulière (la pseudo-fonction d'onde) et une partie oscillatoire, l'énergie cinétique de cette dernière prend une "répulsion effective" pour les électrons de valence près du cœur (selon le principe de Pauli les électrons de valence sont refoulés loin du cœur), pour cela on peut approximer le

vrai potentiel par un faible "potentiel" effectif ou pseudopotentiel pour les électrons de valence. Tout cela peut être traduit par les formules suivantes :

$$|\Psi_k\rangle = |\phi_k\rangle + \sum_c b_c |\phi_k^c\rangle \quad (2.22)$$

Ψ_k : Fonction d'onde totale des électrons de valence

ϕ_k : Fonction d'onde de type onde plane (pseudo-fonction d'onde)

ϕ_k^c : Fonction d'onde du cœur

La fonction d'onde doit être orthogonale à celles du cœur:

$$\langle \Psi_k | \phi_k^c \rangle = 0 \quad (2.23)$$

Ce qui implique :

$$\langle \Psi_k | \phi_k^c \rangle = \langle \phi_k | \phi_k^c \rangle + \sum_c b_c \langle \phi_k^c | \phi_k^c \rangle = 0 \quad (2.24)$$

$$b_c = -\langle \phi_k | \phi_k^c \rangle \quad (2.25)$$

En remplaçant (2.24) dans (2.22) on trouve :

$$H|\phi_k\rangle + \sum_c (E - E_c) |\phi_k^c\rangle \langle \phi_k^c | \phi_k \rangle = E_k |\phi_k\rangle \quad (2.26)$$

où l'opérateur: $\sum_c (E - E_c) |\phi_k^c\rangle \langle \phi_k^c |$ agit comme un potentiel répulsif V_r

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger comme suit :

$$\left[\frac{P^2}{2m} + v_{ps} \right] |\phi_k\rangle = E_k |\phi_k\rangle \quad (2.27)$$

où : V_{ps} est le pseudopotentiel, appelé pseudopotentiel de Phillips - Kleinman, défini par

$$v_{ps} = v_c + v_r$$

V_c : Potentiel attractive dû au cœur négatif.

V_r : Potentiel répulsif (positif dû aux états du cœur).

2-10-5 Pseudo-potentiels à normes conservées :

Un pseudo-potentiel valide doit être *doux*, *transférable* et la densité de la pseudo-charge doit reproduire la densité de charge de valence précisément aussi précisément que possible. Le terme *doux* signifie que le développement des pseudo-fonctions d'ondes de valence doit se faire en utilisant peu d'ondes planes. La *transférabilité* est liée à la reproduction par un pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique donnée, d'autres configurations de manière précise. Ceci est un point particulièrement important pour les calculs sur les états solides, où le cristal et les potentiels atomiques sont différents. Ces buts, apparemment conflictuels, peuvent être résolus en utilisant le concept de conservation de norme [24, 25]. Dans cette optique, les pseudo-potentiels sont construits de manière à être égaux aux fonctions d'ondes réelles en dehors d'un certain rayon de cœur, r_c . Pour $r < r_c$, les pseudo-fonctions d'ondes diffèrent des fonctions d'ondes réelles, mais leurs normes sont imposées comme identiques, comme le montre l'équation suivante :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \phi^{PS*}(r)\phi^{PS}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \phi^*(r)\phi(r) \quad (2.28)$$

Dans cette équation, les fonctions d'ondes sont exprimées en fonction des états atomiques de référence, ce qui leur impose une symétrie sphérique. Il faut noter que la fonction d'onde et la valeur propre associée sont variables en fonction du moment angulaire l , ce qui signifie que le pseudo-potentiel devrait dépendre de l . Ce type de pseudo-potentiels est dit "semi-local", un $v^{PS}(r)$ étant généré pour chaque valeur de l .

2-10-6 Pseudopotentiel ultra-doux (USPP)

Les potentiels ultra-doux se sont développés pour limiter la forte demande en puissance de calcul des potentiels standards à norme conservée.

Dans le cas des pseudopotentiels dits "ultra-doux", la norme entre la fonction "all électrons" et la pseudo-fonction n'est plus conservée. Pour compenser la différence, on introduit des charges augmentées localisées, centrées sur les noyaux.

Ainsi, on a besoin d'un rayon de coupure seulement pour ces charges augmentées. Ce rayon facilite le calcul des structures pouvant contenir des centaines d'atomes.

Le pseudopotentiel ultra-doux offre des résultats fiables pour la plupart des éléments et la plupart des métaux de transition non-magnétiques. Cette méthode permet in fine d'obtenir un rayon de coupure plus faible que pour les pseudopotentiels à norme conservée.

2-11 Code PWSCF

Tous les calculs présentés dans ce travail ont été effectués en utilisant le code PWSCF (**P**lane **W**ave **S**elf-**C**onsistent **F**ield) dont les fondements sont donnés par S. Baroni *et al* [26]. Il est basé sur la méthode des pseudopotentiels (pseudopotentiels à norme conservée et ultra-doux) ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle perturbation de la densité (DFPT). Il inclut les méthodes de la réponse linéaire qui peuvent être utilisées pour le calcul des structures électroniques, des courbes de dispersion des phonons ainsi que les constantes diélectriques.

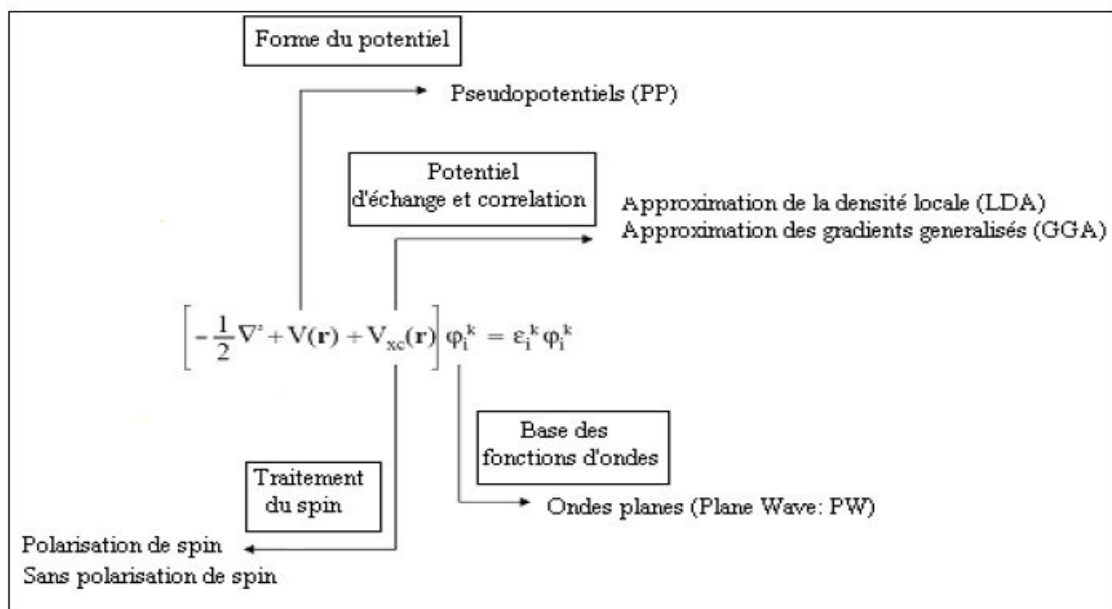


Figure 2-5 Organigramme du code PWSCF

3 Détails des calculs

Les calculs ont été effectués en utilisant les deux méthodes citées dans le présent chapitre.

- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implantée dans le code WIEN2k [1]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation et les propriétés électroniques, on a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA)[27]. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées, et en série de fourrier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure $RMT \cdot K_{max} = 8$. Ce paramètre détermine la taille de la base dans la région interstitielle où RMT est le plus petit rayon muffin tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

- La méthode des pseudopotentiels couplée aux ondes planes (PP-PW) implémenté dans le Quantum-ESPRESSO paquet [26]. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité dans l'approximation de gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)[28]. La méthode d'onde augmentée par projecteur (APW) [2] a été utilisée avec des pseudopotentiels ultra-doux sans correction de noyau linéaire.

Afin de modéliser l'alliage $K_xCa_{1-x}N$ avec différentes concentrations, nous construisons une supercellule $2 \times 2 \times 1$ de 32 atomes. La zone Brillouin (BZ) a été intégrée en utilisant le schéma Monkhorste-Pack [18] avec différents maillages selon la structure.

References

- [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. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [3] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [4] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [5] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [6] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [7] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [8] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [9] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [10] D.Singh, phys. Rev. B 44 (1991) 7451.
- [11] S.Goedecker and K .Maschke, Phys. Rev. B 42 (1990) 8858.
- [12] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1441.
- [13] P.Blaha, D.J Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B 46 (1992) 1321.
- [14] D.J.Singh, K.Schwarz and P.Blaha, Phys. Rev. B 46 (1992) 5849.
- [15] L.F.Mattheiss and D.R.Hamann, Phys. Rev. B 33 (1986) 823.
- [16] P. Blochl, Phys. Rev. B 50(1994) 17953.
- [17] D. Chadi and M. Cohen, Phys. Rev. B 8(1973) 5747.
- [18] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13(1976) 5188.
- [19] J. C. Phillips and L. Kleinman Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [20] Volker Heine, Solid State. Phys. 24. New York, Academic Press (1970).
- [21] M. T.Yin and L. Marvin . Cohen, Phys. Rev. B 24, 6121 (1981).
- [22] Peter Y.Yu and Manuel Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Second Edition, Springer(1999).
- [23] B. Hetényi et al ,J.Chem.Phys,Vol.115(2001)5791.
- [24] W.C. Toop et J.J. Hopfield, Phys. Rev. B, 7, 1295 (1974).
- [25] T. Starkloff et D.J. Joannopoulos, Phys. Rev. B, 16, 5212 (1977).
- [26] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, D.A., Fabris, S., Fratesi, G., de Gironcoli, S., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C.,

Scandolo S., Scanzano, G., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Umari, P., Wentzcovitch, R.M.: QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter.* 21, 395502 (2009).

[27] Perdew, J.P., Wang, Y.: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B.* 45, 13244–13249 (1992).

[28] Perdew, J.P., Burke, S., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868 (1996).

Chapitre 3

Propriétés des composés binaires

GaN, GaP, CaN et KN

3-Propriétés des composés binaires

3-1-Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés électroniques, élastiques et magnétiques.

Dans cette propriétés l'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.1 mRyd ; en moyenne 7 itérations sont suffisantes pour atteindre la convergence. Les données structurales sont déterminées par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan[1].

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'_0 + (B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad (3.1)$$

Où, (V_0) est le volume à l'équilibre statique, (E_0) est l'énergie totale par unité de cellule, (B_0) est le module de compressibilité à l'équilibre et (B'_0) la première dérivée de (B_0) par rapport à la pression. et le module de compressibilité B_0 est donné par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad (3.2)$$

3-1-1-GaN et GaP :

D'après la figure (3-1) (Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour) le composé GaN cristallisé dans la structure Hexagonale(WZ), mais nous avons basé notre étude dans la structure zinc-blende(métastable) et le composé GaP cristallisé dans la structure Zinc- blende (B3) a l'état non-magnétique.

3-1-2-CaN et KN :

La figure (3-1) montre que les deux composés CaN et KN sont cristallisé dans la structure NaCl (B1) a l'état ferromagnétique(FM).

Les valeurs des paramètres structuraux à l'équilibre obtenues, comme le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0) et sa première dérivée par rapport à la pression (B')

sont rassemblées dans le Tableau 3-1 pour les quatre composés binaires, où ces présents résultats sont comparés avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Tableau-3-1: Les paramètres structuraux, la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et anti-ferromagnétique, l'état magnétique le plus stable pour les quatre composés GaP, GaN, KN et CaN.

Composé	Phase	a_0	B (GPa)	B'	$E_{AFM}-E_{FM}$ (meV)	Etat magnétique
GaP	B3	5.51	75.05	4.34	-	NM
		5.45[2]	88.166[3]	-	-	
		5.512[4]	76[4]	4.6[4]	-	
GaN	B3	4.55	166.39	4.89	-	NM
		4.5 [2]	185[5]	-	-	
		4.48 [6]	199[6]	4.4[6]	-	
KN	B1	5.83	18.91	4.26	680	FM
		5.82 [7]	-	-	-	
	B3	6.38	12.95	4.77	163.2	FM
		6.38 [8]	-	-	-	
CaN	B1	5.02	78.47	4.27	1904	FM
		5.02 [9]	92.00 [9]	3.89 [9]	-	
	B3	5.44	53.78	4.12	1088	FM
		5.45 [10]	56.00 [10]	3.495 [10]	-	

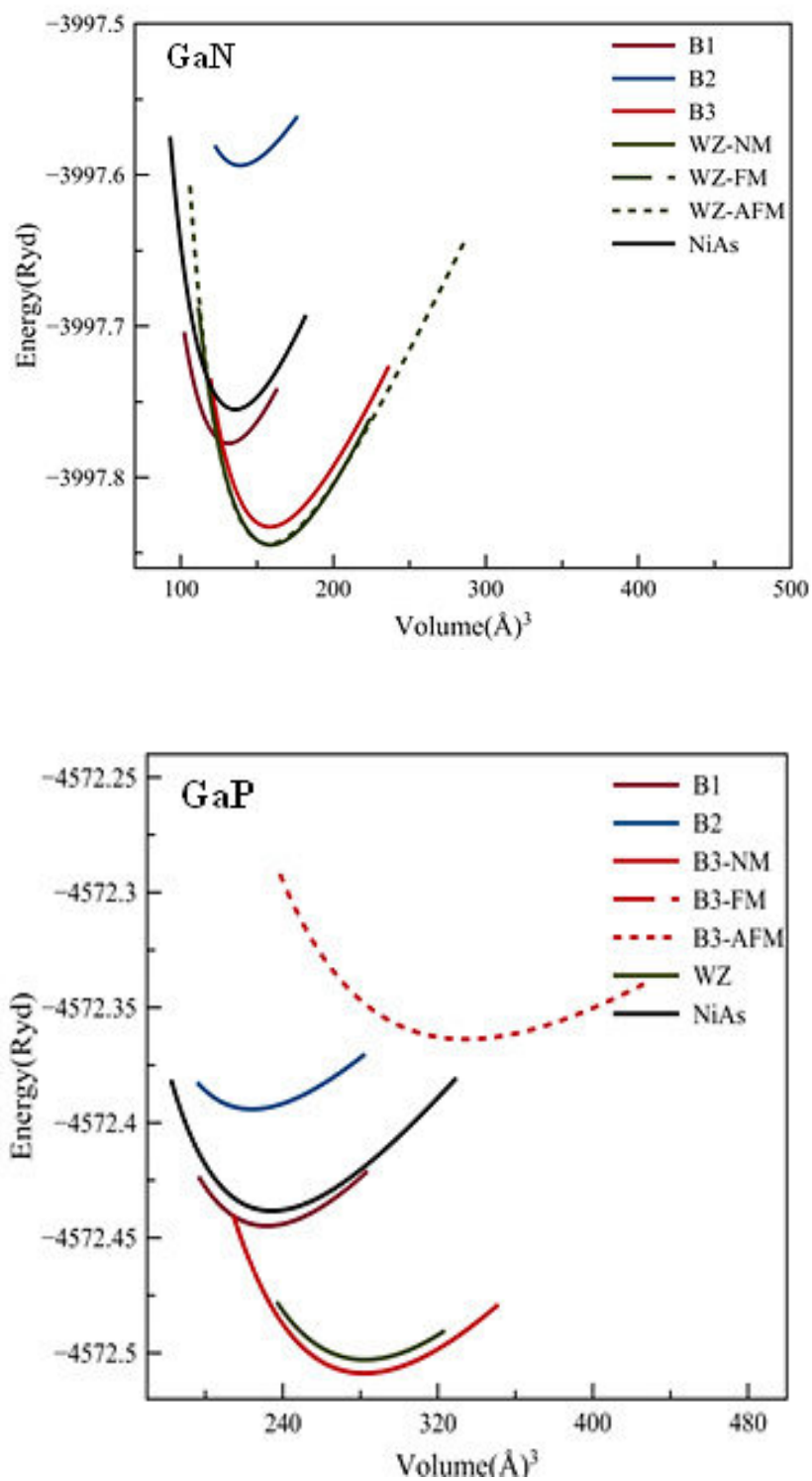


Figure 3-1: Energie totale en fonction du volume dans les cinq Structures a l'état non-magnétique(NM) pour les composés binaires GaN et GaP. Et leur état ferromagnétique(FM), l'état antiferromagnétique(AFM) pour la structure plus stable.

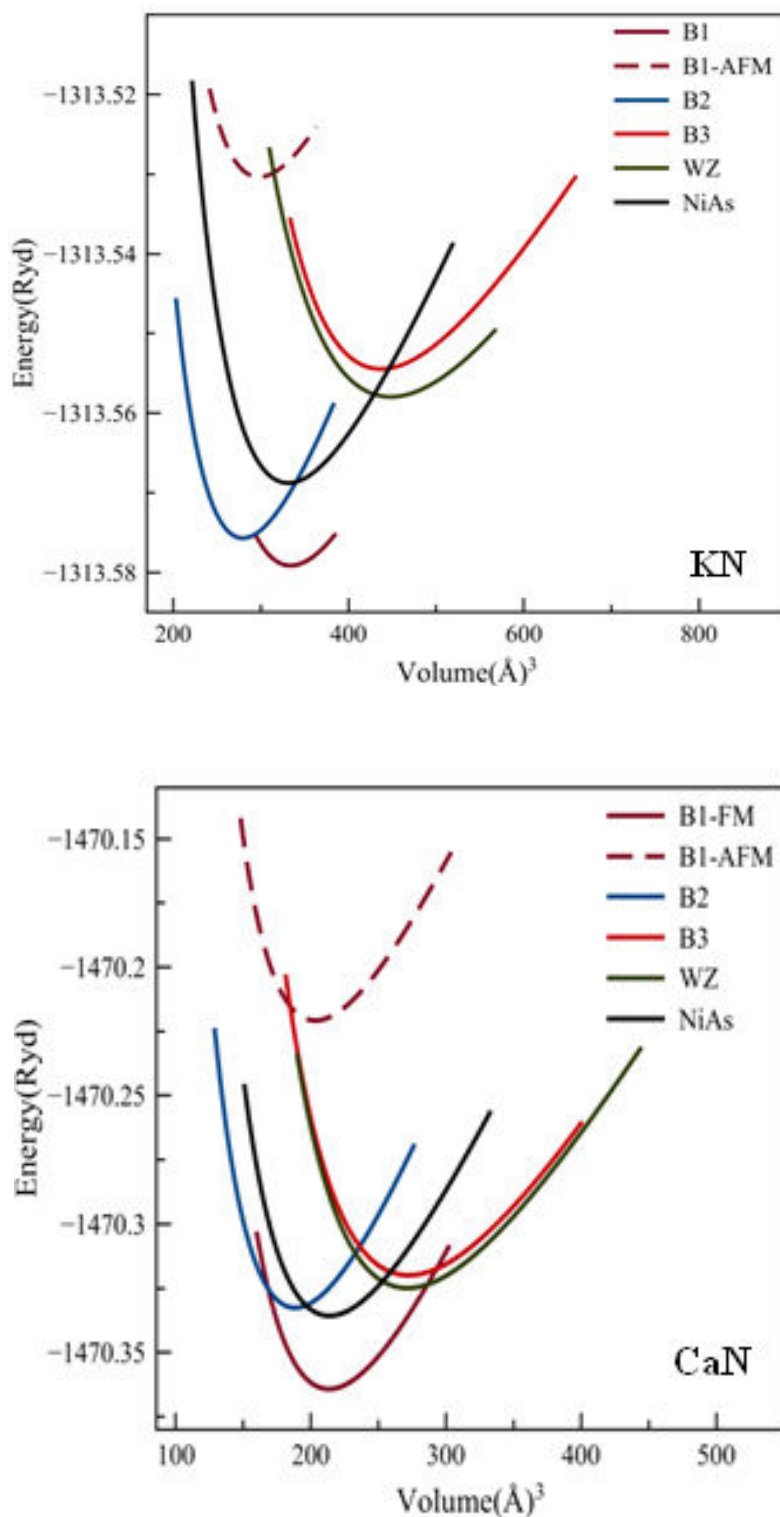


Figure 3-2: Energie totale en fonction du volume dans les cinq Structures a l'état ferromagnétique(FM) pour les composés binaires CaN et KN. Et leur état antiferromagnétique(AFM) pour la structure plus stable.

3-2-propriétés élastiques

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légère déformation quand il est soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. La loi de Hook relie la contrainte et la déformation par les constantes élastiques.

Les matériaux cubiques possèdent trois constants élastiques indépendants: C_{11} , C_{12} et C_{44} . Leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation. La première équation est la formule du module de compressibilité dans le système cubique.

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (3.3)$$

La deuxième équation est formée par l'application d'un tenseur de déformation orthorhombique à volume conservé qui est donné par l'expression suivante :

$$\begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)} - 1 \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Où l'expression de l'énergie totale a la forme suivante :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) - 3(c_{11} - c_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (3.5)$$

V_0 est le volume de la maille élémentaire et $E(0)$ est l'énergie du système sans contraintes dans ce volume.

Finalement, pour déterminer le C_{44} , on exerce une déformation monoclinique à volume conservé qui a la forme suivante :

$$\frac{\delta}{3} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

L'énergie totale du système est devenue :

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad (3.7)$$

La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [13].

Pour le système cubique, ces critères sont donnés par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} c_{11} + 2c_{12} &> 0 \\ c_{11} - c_{12} &> 0 \\ c_{44} &> 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$c_{12} < B < c_{11} \quad (3.9)$$

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer la compressibilité B , Les modules d'Young et de cisaillement E et G , ainsi que le coefficient de Poisson ν qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau, peuvent être calculés à partir des formules illustrées dans le tableau 3-2 pour les deux structure cubique et hexagonale.

Tableau-3-2- Certaines constantes mécaniques en fonction des constantes élastiques pour le réseau cubique.

Constantes mécaniques	Expression
Module de compressibilité	$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}$
Paramètre d'anisotropie	$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}$
Module cisaillement	$G = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5}$
Module de Young	$E = \frac{9BG}{3B + G}$
Coefficient de poisson	$\nu = \frac{3B - E}{6B}$

Nos constantes élastique calculées, coefficient de Poisson, module de compressibilité, Module de cisaillement et module de Young calculé selon la méthode de Hill [14] sont présentés dans le tableau 3.3, ainsi que d'autres résultats théoriques pour comparaison concernant les constantes élastiques des composés CaN et KN dans les phases B_1 et B_3 , les composés GaN et GaP dans la phase B_3 . Selon les critères de la stabilité de Born, tous les composés sont mécaniquement stables.

Selon la formule empirique de Pugh[15], la ductilité et la fragilité des matériaux sont interprétées par le rapport de (B / G) . En général, le matériau est fragile si le rapport B / G est inférieur à 1.75, et le matériau est dite dur si le rapport B / G est supérieur à 1.75. D'après le tableau (3.3), les valeurs de B / G calculées sont égale a 4.25, 2.31 et 3.94, 0.81 pour les deux composés CaN et KN dans les deux phases B_1 et B_3 respectivement et 0.99, 0.94 pour GaP et GaN respectivement dans la phase B_3 . Cela conduit à classer le composé CaN comme étant un matériau dur dans les deux phases ainsi que le KN dans la phase B_1 . Contrairement aux composés GaP, GaN et KN ce sont des matériaux fragiles dans la phase B_3 .

Tableau-3-3: Constantes élastiques calculées C_{11} , C_{12} , C_{44} , module d'élasticité (B), module de cisaillement (G), module de Young (E), coefficient de poisson (ν), anisotropie A) pour les composés CaN, KN, GaN et GaP.

	GaP	GaN	KN		CaN	
	B3	B3	B1	B3	B1	B3
C_{11}	70.49	95.996	44.13	32.96	159.52	72.66
	124.52 [16]	255 [19]	95.02 [23]		145 [11]	84.6 [11]
	155.64 [17]				305 [24]	83 [24]
C_{12}	13.79	7.49	14.10	13.58	49.09	50.16
	53.04 [16]	133 [19]	30.53 [23]		65 [11]	54.8 [11]
	72.88 [17]				19 [24]	53 [24]
C_{44}	36.15	36.34	3.01	48.15	28.96	42.34
	63.48 [16]	177 [19]	18.73 [23]		32 [11]	10 [11]
	75.37 [17]				7 [24]	18 [24]
E	74.12	87.41	16.93	53.08	56.29	65.55
	191.21 [18]	265.38 [20]	62.71 [23]		93 [11]	34 [11]
		267 [21]			99 [24]	46 [24]
G	33.03	39.51	6.12	24.69	20.24	25.009
	87.29 [18]	105.30 [20]			35 [11]	12 [11]
		106 [21]			36 [24]	17 [24]
A	1.28	0.82	0.94	4.96	0.52	3.76
	2.30 [18]	2.44 [22]			0.8 [11]	0.67 [11]
ν	0.12	0.11	0.38	0.06	0.39	0.31
	0.09 [18]	0.26 [20]	0.243 [23]		0.33 [11]	0.39 [11]
		0.258 [21]			0.36 [24]	0.38 [24]
B/G	0.99	0.94	3.94	0.81	4.25	2.31
	0.90 [18]	1.75 [20]	2.15 [23]		0.31 [24]	0.27 [24]
		1.74 [21]				

3-3-Propriétés électroniques

3-3-1-La Structure de bandes

3-3-1-a-GaP et GaN :

Les structures de bandes des composés étudiés dans ce chapitre ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques plutôt que ceux fournis par l'expérience. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul premier principe auto cohérent et permet de comparer les résultats théoriques à l'expérience.

Les figures (3.3), (3.4) représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure zinc blende.

Les figures obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham (avec GGA) au moyen de la méthode FPLAPW pour les deux composés semi-conducteurs GaN et GaP. Ces composés se caractérisent par leur bande interdite à transition directe et indirecte, respectivement. La bande interdite(*gap*) est défini comme la différence entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence.

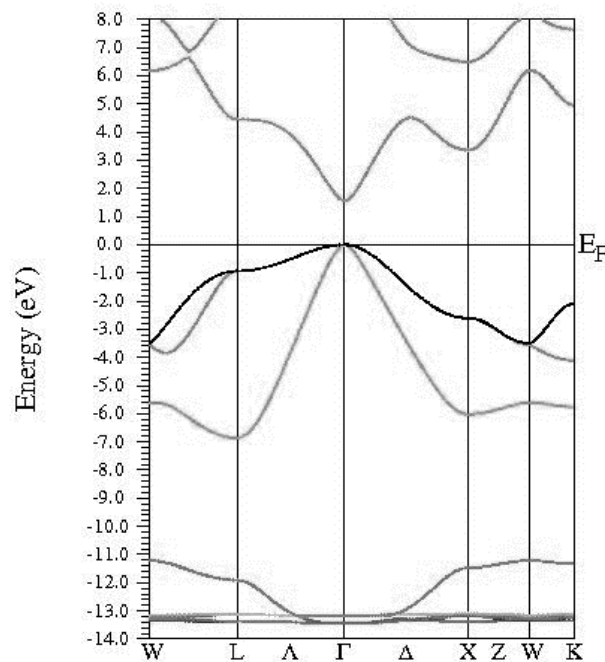


Figure 3-3: la structure de bande du GaN zinc-blende

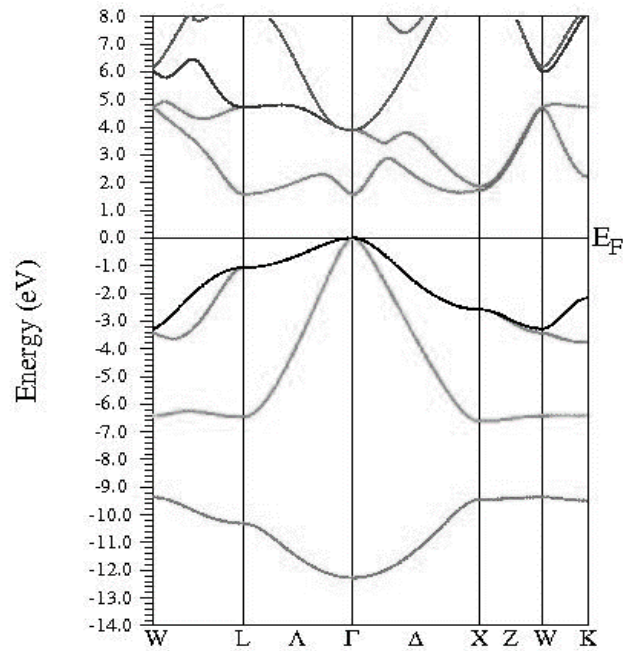


Figure 3-4: la structure de bande du GaP zinc-blende

3-3-1-b-CaN et KN :

Les figures (3.5), (3.6),(3.7) et (3.8) représentent les structures de bandes électroniques des spins majoritaires et spins minoritaires des composés CaN et KN dans les structures NaCl(B_1) et zinc blende(B_3) respectivement calculé par la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA.

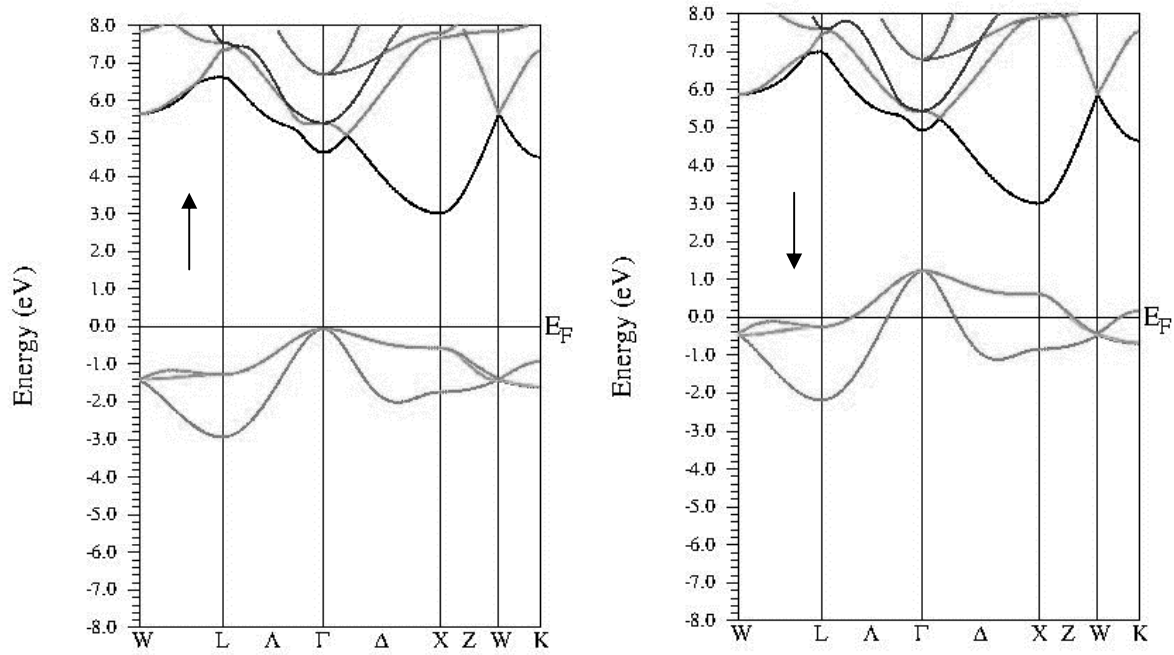


Figure 3-5 : Structure de bande de CaN pour les spins majoritaires et les spins minoritaires dans la phase B_1

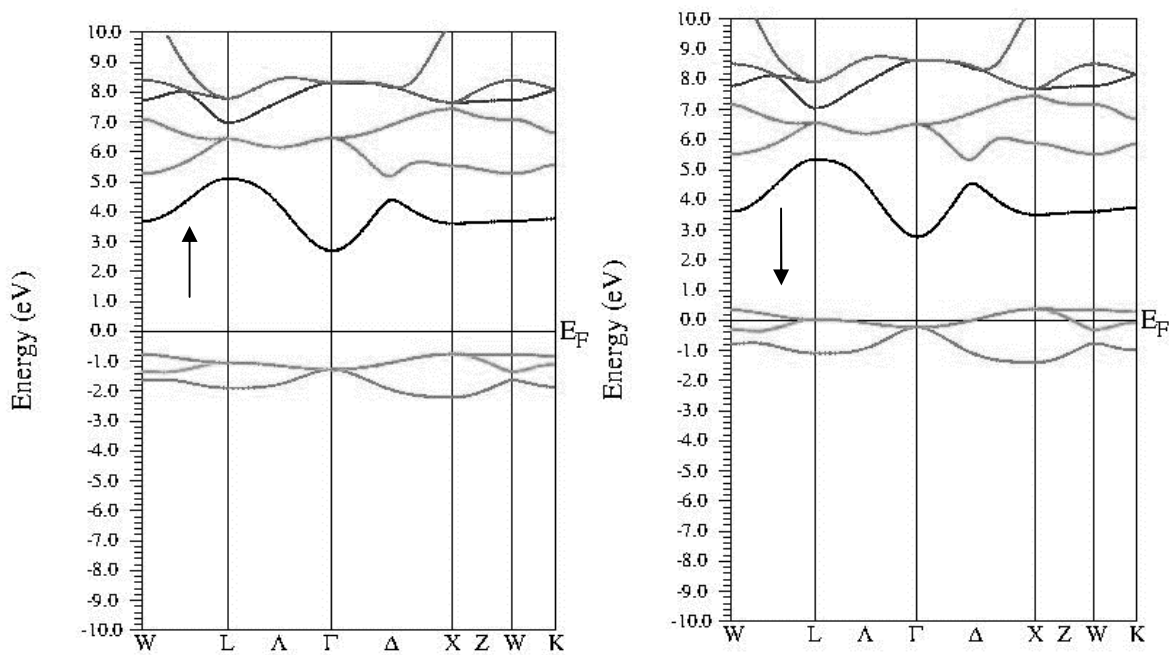


Figure 3-6 : Structure de bande de CaN pour les spins majoritaires et les spins minoritaires dans la phase B_3

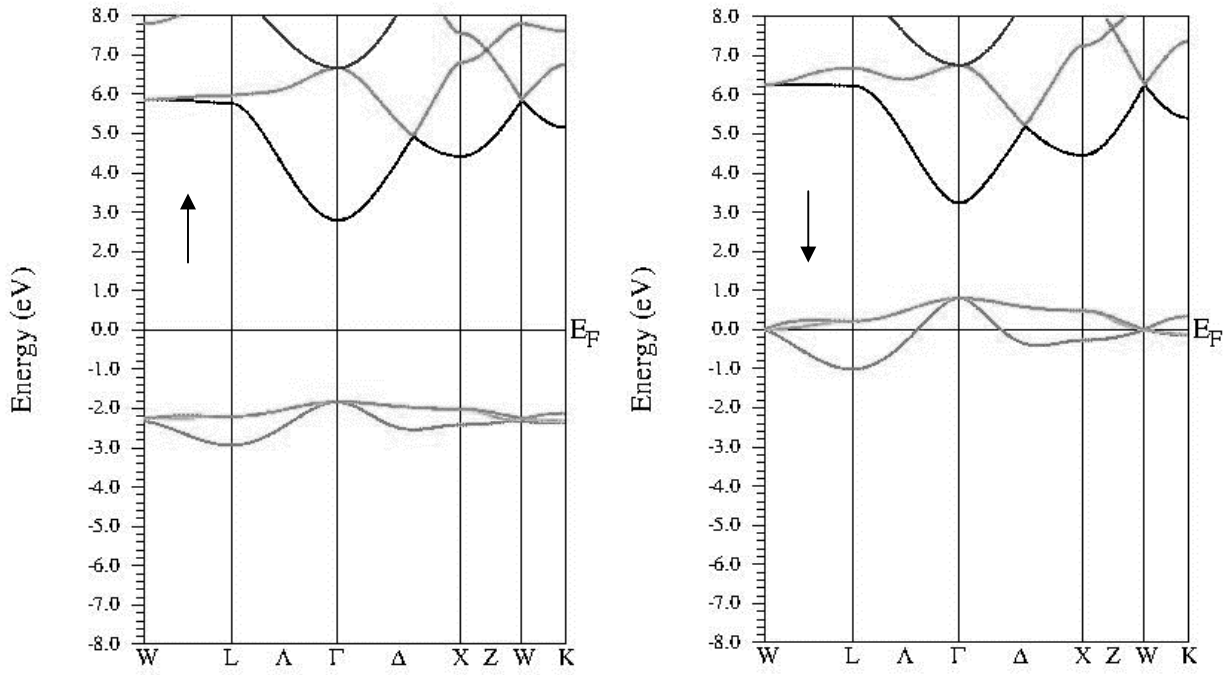


Figure 3-7 :Structure de bande de KN pour les spins majoritaires et les spins minoritaires dans la phase B₁

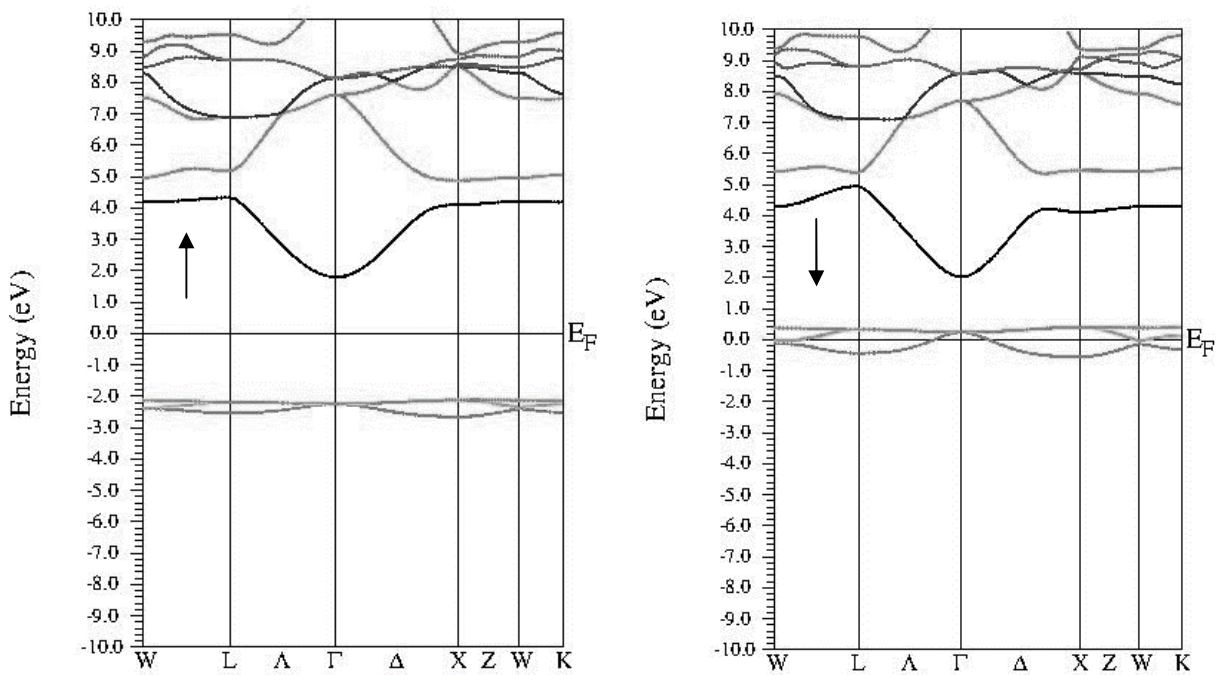


Figure 3-8 :Structure de bande de KN pour les spins majoritaires et les spins minoritaires dans la phase B₃

D'après les figures ci-dessus on observe que le composé CaN et KN dans les spins majoritaires un semi-conducteur et dans les spins minoritaires un métal cela confirme que CaN et KN sont des composés demi-métalliques ferromagnétiques pour les deux structures NaCl et Zinc-blende. En plus de cela, on remarque que le composé CaN est caractérisé par un gap indirect (Γ -X) et (X- Γ) dans la structure B₁ et B₃ respectivement, et le composé KN caractérisé par un gap direct (Γ - Γ) dans la structure B₁, gap indirect (X- Γ) dans la structure B₃ avec une petite largeur de bande de valence appelé gap demi-métallique (G_h).

Les valeurs du gap des composés GaN, GaP, CaN et KN sont regroupées dans le tableau 3-4 Pour notre calcul et d'autres calculs expérimentaux et théoriques.

Tableau-3-4 : les valeurs des énergies du gap E_g et du gap demi-métallique G_h pour les quatre composés GaN, GaP, CaN et KN dans la structure B₁ et B₃.

Composé	Phase	E_g	E_H	Transition
GaP	B3	1.58	-	indirect
		1.59 [25]		
		2.12 [26]		
GaN	B3	1.55	-	direct
		1.747 [27]		
		3.3 [28]		
KN	B1	4.62	1.83	direct
		4.70 [29]	1.83 [29]	
	B3	3.92	1.79	
		3.77[30]	2.00 [30]	
CaN	B1	3.07	0.06	indirect
		3.09[31]	0.03 [31]	
	B3	3.46	0.76	
		3.20 [32]	0.80 [33]	

3-3-2-la densité d'états

La densité d'état électronique (DOS) donne une information sur l'occupation des bandes électronique d'un matériau. Nous avons utilisé l'approche GGA pour calculer les densités d'états partiels (PDOS) et totale (TDOS). La ligne pointillée verticale indique le niveau de Fermi E_F . pour comprendre la contribution de la densité électronique de chaque atome, nous avons calculé les densités partielle (PDOS) et totale (TDOS) des composés binaires GaP, GaN, CaN et KN.

- **Pour le GaP :**

La densité d'états totale (DOS) et partiel de GaP à l'équilibre est exposée à la figure suivante :

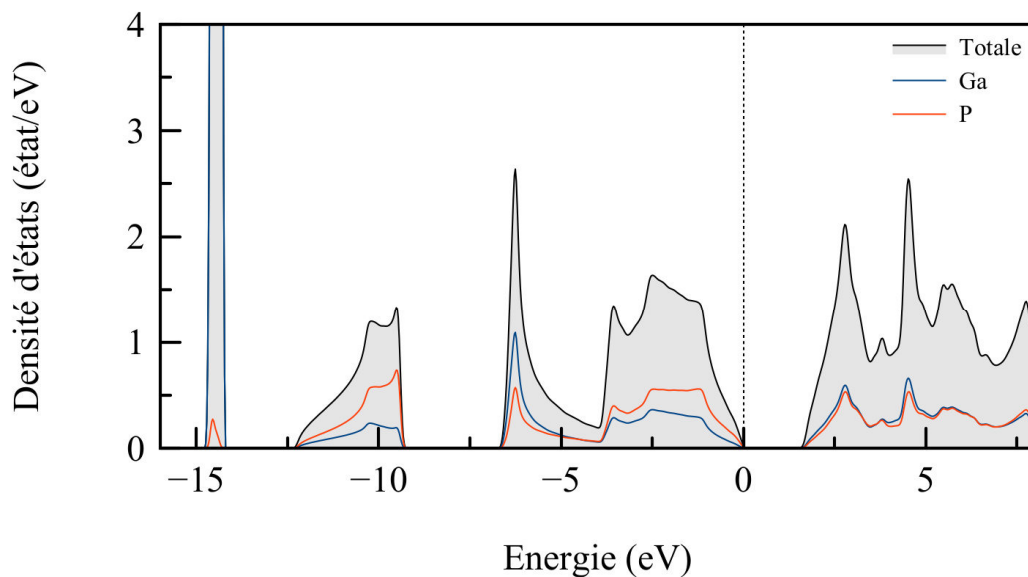


Figure 3-9:densités d'états électroniques totales et partielles du composé GaP

La figure (3.9), sont présentées les différentes contributions à la densité d'états totale de composée binaire GaP. La bande de valence du matériau GaP est constituée de deux parties séparées.

- La première partie de la bande de valence localisée entre -12.5 et -9eV. Dans cette région la contribution de l'orbitale s de (P) est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale s et p de (Ga).

- La deuxième bande de valence est située entre -7 eV et 0. Elle provient de deux participation : la première est de l'orbitale p de (P) et la deuxième est celle des deux orbitaux s et p de (Ga).
- La bande de conduction est formée principalement des orbitaux s et p de Ga et P.
- **Pour le GaN :**

La densité d'états totale (DOS) et partiel de GaN à l'équilibre est exposée à la figure suivante :

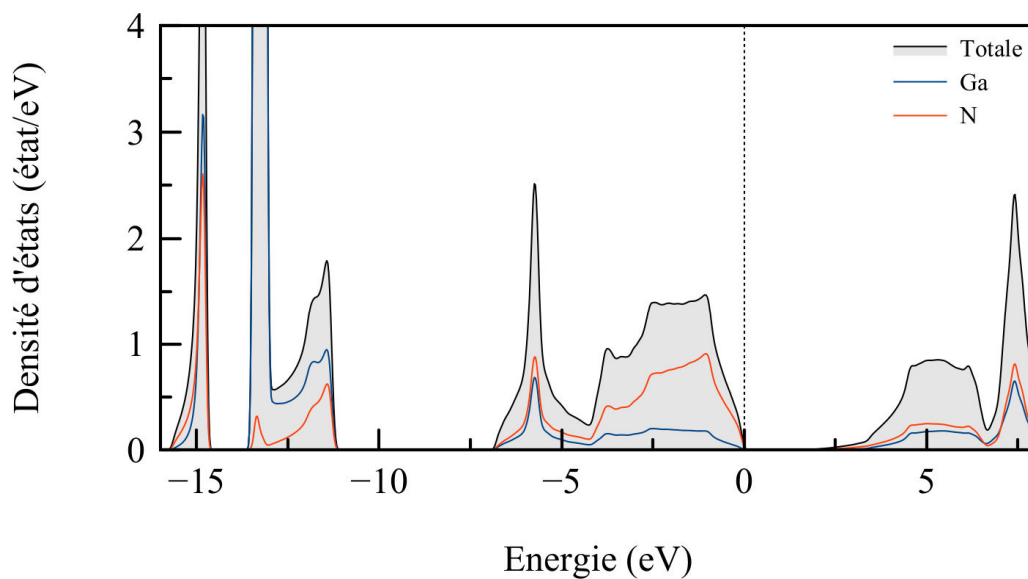


Figure 3-10:densités d'états électroniques totales et partielles du composé GaN

La figure (3.10), sont présentées les différentes contributions à la densité d'états totale de composé binaire GaN. La bande de valence du matériau GaN est constituée de deux parties séparées.

- La première partie située entre -14 et -11 est dominée essentiellement par les électrons de Ga-d avec de faible contribution des états Ga-p, N-s et N-p. et la deuxième partie entre -7 et 0 dominée par Ga-s et la contribution de N-p.
- La bande de conduction est formée principalement des orbitaux s et p de Ga et N.

- **Pour le CaN :**

La figure (3.11) représente les densités d'états électroniques totales et partielles de composé CaN pour les deux structures B_1 et B_3 en spin « up » et en spin « dn ».

La densité d'états de composé CaN dans les deux phases B_1 et B_3 est évaluée pour mieux comprendre la nature des bandes et l'origine du magnétisme dans ce composé.

La ligne violette représente la contribution des orbitales s et p de l'atome N et la ligne bleue dans la bande de conduction représente l'état s de l'atome Ca tandis que la ligne verte représente la densité d'états totale (DOS).

- **Pour le KN :**

Les figures (3.12) représente les densités d'états électroniques totales et partielles de composé KN pour les deux structures B_1 et B_3 en spin « up » et en spin « dn ».

La densité d'états de composé KN dans les deux phases B_1 et B_3 est évaluée pour mieux comprendre la nature des bandes et l'origine du magnétisme dans ce composé.

La ligne violette représente la contribution des orbitales s et p de l'atome N et la ligne bleue dans la bande de conduction représente l'état s de l'atome K tandis que la ligne verte représente la densité d'états totale (DOS).

D'après les figures (3.11, 3.12, 3.13 et 3.14) nous concluons que pour les deux composés (CaN, KN), il y a un décalage des pics dans les états s et p de l'azote entre les deux directions de spin, cela indique que l'origine du magnétisme dans ces matériaux est due aux orbitales s et p de l'azote dans ces matériaux.

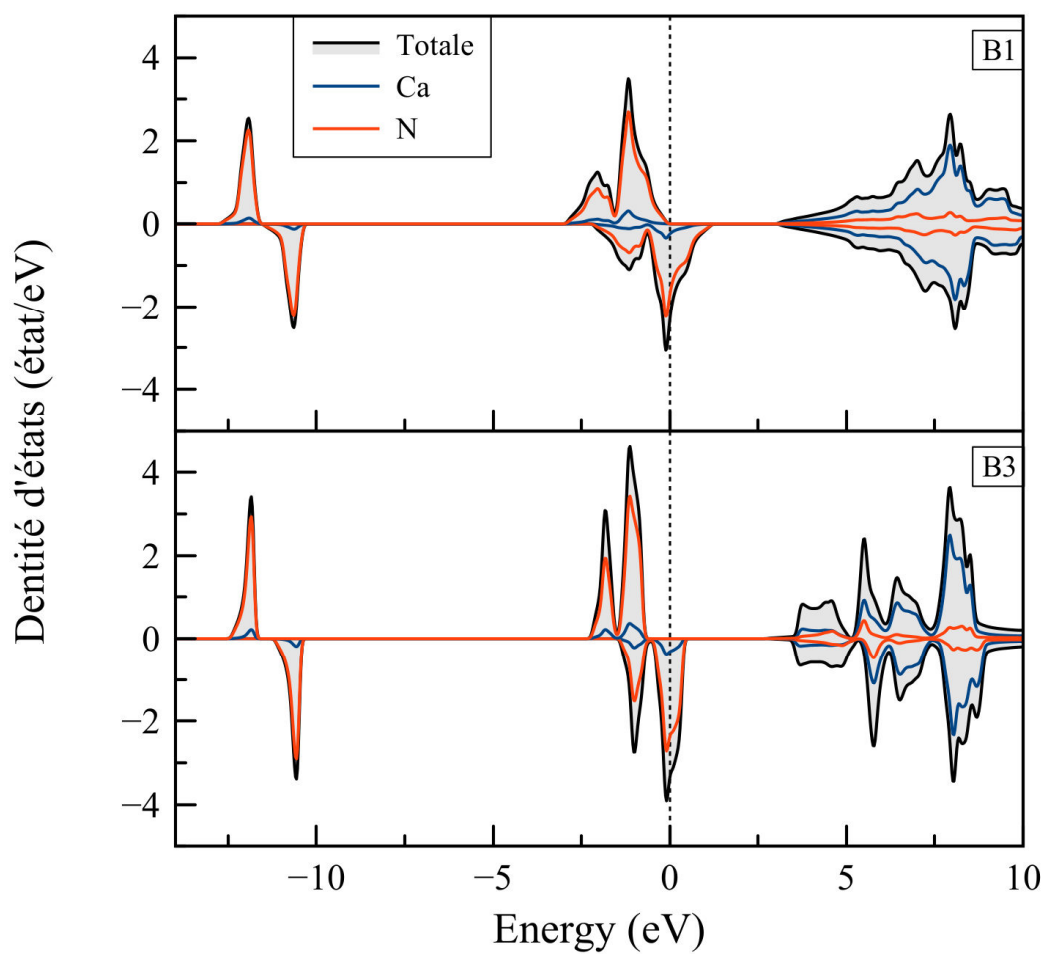


Figure 3-11: densités d'états électroniques totales et partielles du composé CaN dans les phases B1 et B3.

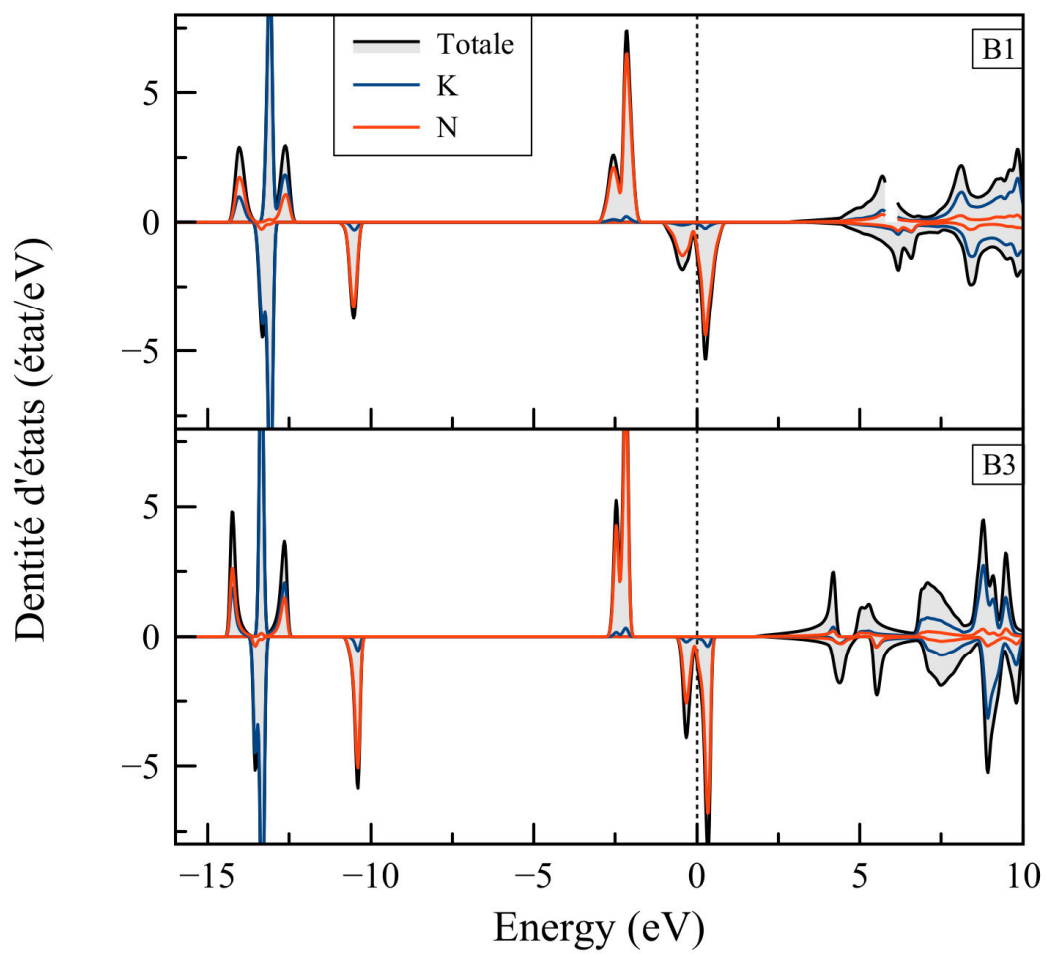


Figure 3-12: densités d'états électroniques totales et partielles du composé KN dans la phase B1 et B3

3-4-Propriétés magnétiques des composés XN (X=Ca, K)

Le moment magnétique total et partiel calculés pour les composés CaN et KN dans les deux phases différentes considérées sont présentés dans le Tableau 3.5. Nous observons que le moment magnétique total est principalement attribué au moment magnétique de l'atome N pour les deux composés. Le moment magnétique total est généralement de l'ordre de $1\mu_B, 2\mu_B$ pour les composés CaN et KN respectivement dans les deux phases B_1 et B_3 .

Tableau 3-5- Les valeurs calculées du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B /molécule) et par atomes μ_N (en μ_B) de l'atome N et $\mu_{K(Ca)}$ (en μ_B) de l'atome Ca, K et μ_{inter} le moment magnétique de la région interstitielle pour les composés CaN et KN dans les phases B_1 et B_3

Composé	Phase	$M_{K(Ca)}$	μ_N	μ_{inter}	μ_{tot}
KN	B_1	0.022	1.884	0.094	2.00
		0.02 [30]	1.85 [30]	0.12 [30]	2.00 [30]
	B_3	0.032	1.855	0.111	2.00
		0.03 [30]	1.85 [30]	0.11 [30]	2.00 [30]
CaN	B_1	0.024	0.925	0.051	1.00
		0.038 [34]	0.794 [34]	0.168 [34]	1.00 [34]
	B_3	0.036	0.896	0.065	1.00
		0.038 [34]	0.787 [34]	0.175 [34]	1.00 [34]

Dans les figures 3.15 et 3.16 nous avons présenté la variation du moment magnétique total μ_{tot} en fonction de paramètre de maille pour les deux composés CaN et KN respectivement dans la structure zinc-blende (B_3).

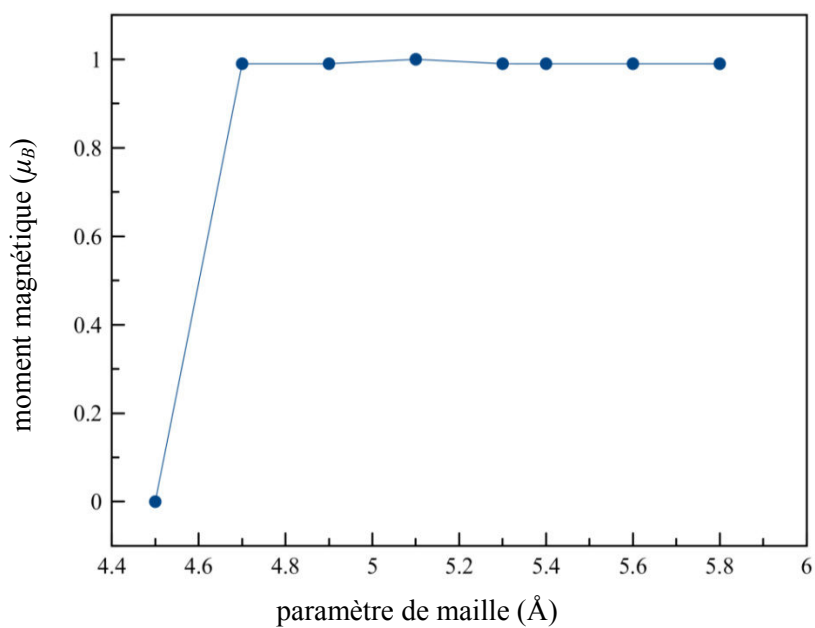


Figure 3-15: La variation du moment magnétique total μ_{tot} en fonction de paramètre de maille $a(\text{\AA})$ de composé CaN.

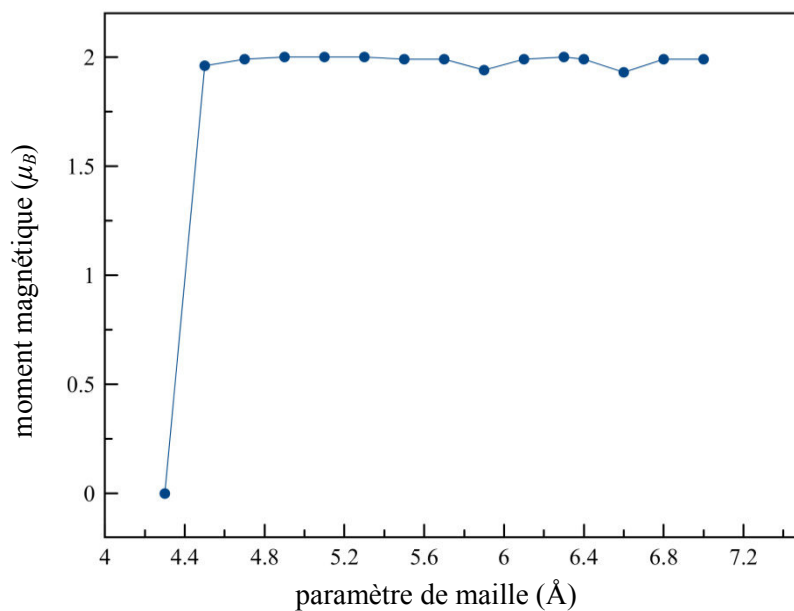


Figure 3-15: La variation du moment magnétique total μ_{tot} en fonction de paramètre de maille $a(\text{\AA})$ de composé KN.

Nous observons que le moment magnétique total diminue rapidement au dessous de valeur 4.65Å de paramètre de maille pour le composé CaN et valeur de 4.5Å pour le composé KN. Donc Nous constatons qu'il existe une relation de corrélation directe entre le moment magnétique totale et le paramètre de maille a_0 on due que plus la valeur de paramètre de maille est élevé le moment magnétique total est stable.

Chapitre 4

Propriétés des alliages $\text{Ga}_{1-x}\text{X}_x\text{P}$

4-Propriétés des alliages $Ga_{1-x}X_xP$

4-1-Les propriétés structurales :

Dans cette partie nous avons étudié les propriétés structurales des composées $Ga_{1-x}X_xP$ ($X=Cs, Rb, K, Na, Mg, Ca, Sr$ et Ba), en trouvant les valeurs de paramètre de maille a , la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et antiferromagnétique et l'état magnétique le plus stable comme le montre la figure (4-1), et le tableau (4-1).

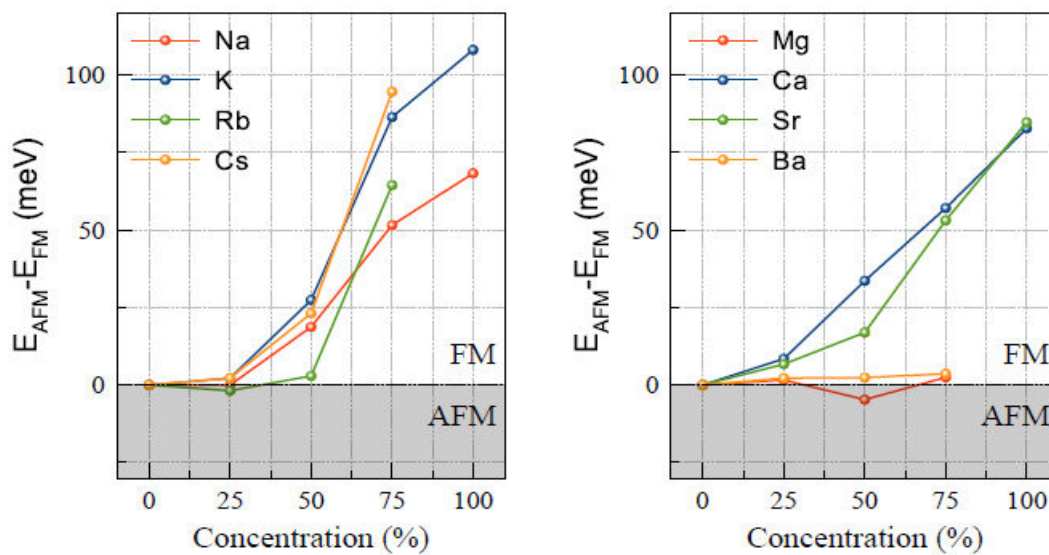


Figure 4-1 : la variation de l'énergie E_{AFM-FM} en fonction de la concentration de composé $Ga_{1-x}X_xP$ ($X=Cs, Rb, K, Na, Mg, Ca, Sr$ et Ba).

D'après la figure 4-1 on observe que les composées $Ga_{1-x}X_xP$ ($X=Cs, Na, K, Ba, Sr$ et Ca) est ferromagnétiques pour la concentration $x=(0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1) par contre le $Ga_{1-x}Rb_xP$ ferromagnétique pour $x=(0, 0.50, 0.75$ et 1) et antiferromagnétique pour $x=0.25$.et le composé $Ga_{1-x}Mg_xP$ ferromagnétique pour $x=(0, 0.25, 0.75$ et 1) , antiferromagnétique pour $x=0.50$.

Le tableau (4-1) montre les valeurs de paramètre de maille a , la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et antiferromagnétique, la température de curie T_C et l'état magnétique le plus stable pour les composées binaires XP et ternaires $Ga_{1-x}X_xP$ ($X=Ga, Ca, Sr, Ba, Cs,$

Rb et K) à différentes concentrations. et la température de Curie (T_C) peut être estimée à partir de la différence d'énergie totale entre l'état antiferromagnétique et l'état ferromagnétique. Ceci peut être obtenu en utilisant l'équation suivante [35] :

$$T_c = \frac{2 \Delta E}{3 k_B} \quad (4.1)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, $k_B = 1,380\ 648\ 52 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Nous avons choisi les deux composés $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$ pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques.

4-2-Les propriétés électroniques :

Pour clarifier davantage la structure électronique des composés $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$ aux concentrations $x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 , nous avons déterminé les densités d'états électroniques en spin polarisé totales (TDOS) et les densités partielles (PDOS) représentées sur les figures 4.2 et 4.3 respectivement. Les valeurs positives représentent les états des spins majoritaires (spins up) et les valeurs négatives ceux des spins minoritaires (spins down). Le niveau de Fermi est situé sur l'axe des abscisses au zéro et est représenté par une ligne continue noire verticale.

Les densités d'état totales (TDOS) de $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$ à toutes les concentrations montrent un caractère demi-métallique ferromagnétique typique en raison des comportements métallique des spins minoritaires et semi-conducteur des spins majoritaires conduisant ainsi à une polarisation en spin complète de 100% au niveau de Fermi. Pour $Ga_{1-x}Ca_xP$ à toutes les concentrations, les densités d'états des spins majoritaires et minoritaires présentent un comportement métallique résultant de la présence des états $3p(P)$ et $4s(Ca)$ au niveau de Fermi E_F comme nous pouvons le constater sur la figure 4.2. et un comportement métallique résultant de la présence des états $3p(P), 4s(K)$ pour le composé $Ga_{1-x}K_xP$ au niveau de Fermi E_F comme nous pouvons le constater sur la figure 4.3.

Tableau-4-1 : les valeurs de paramètre de maille a , la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et antiferromagnétique, l'état magnétique le plus stable pour les composées binaires XP et ternaires $Ga_{1-x}X_xP$ ($X=Ga, Ca, Sr, Ba, Cs, Rb$ et K) pour la concentration $x=0.25, 0.50$ et 0.75 .

	a (Å)	$E_{AFM}-E_{FM}$ (meV)	T_c (K)	Etat magnétique
GaP	5.51	0.0	-	NM
Ca _{0.25} Ga _{0.75} P	5.78	8.5	58.65	FM
Ca _{0.50} Ga _{0.50} P	6.04	33.6	200.75	FM
Ca _{0.75} Ga _{0.25} P	6.31	57.1	346.38	FM
CaP	6.57	82.8	480.29	FM
Sr _{0.25} Ga _{0.75} P	5.86	6.7	141.05	FM
Sr _{0.50} Ga _{0.50} P	6.21	16.9	208.17	FM
Sr _{0.75} Ga _{0.25} P	6.56	53.1	358.1	FM
SrP	6.91	84.7	491.57	FM
Ba _{0.25} Ga _{0.75} P	5.95	2.2	92.17	FM
Ba _{0.50} Ga _{0.50} P	6.39	2.4	93.71	FM
Ba _{0.75} Ga _{0.25} P	6.83	3.6	143.74	FM
BaP	7.27		396.92	FM
Cs _{0.25} Ga _{0.75} P	6.19	2.3	207.94	FM
Cs _{0.50} Ga _{0.50} P	6.87	23.1	208.24	FM
Cs _{0.75} Ga _{0.25} P	7.55	94.6	438.56	FM
CsP	8.23		311.07	FM
Rb _{0.25} Ga _{0.75} P	6.096	-1.8	90.27	AFM
Rb _{0.50} Ga _{0.50} P	6.68	2.9	17.64	FM
Rb _{0.75} Ga _{0.25} P	7.27	64.5	493.90	FM
RbP	7.86		1084.71	FM
K _{0.25} Ga _{0.75} P	6.01	2.2	171.00	FM
K _{0.50} Ga _{0.50} P	6.50	27.42	75.280	FM
K _{0.75} Ga _{0.25} P	6.996	86.42	722.01	FM
KP	7.49	108.0	627.10	FM

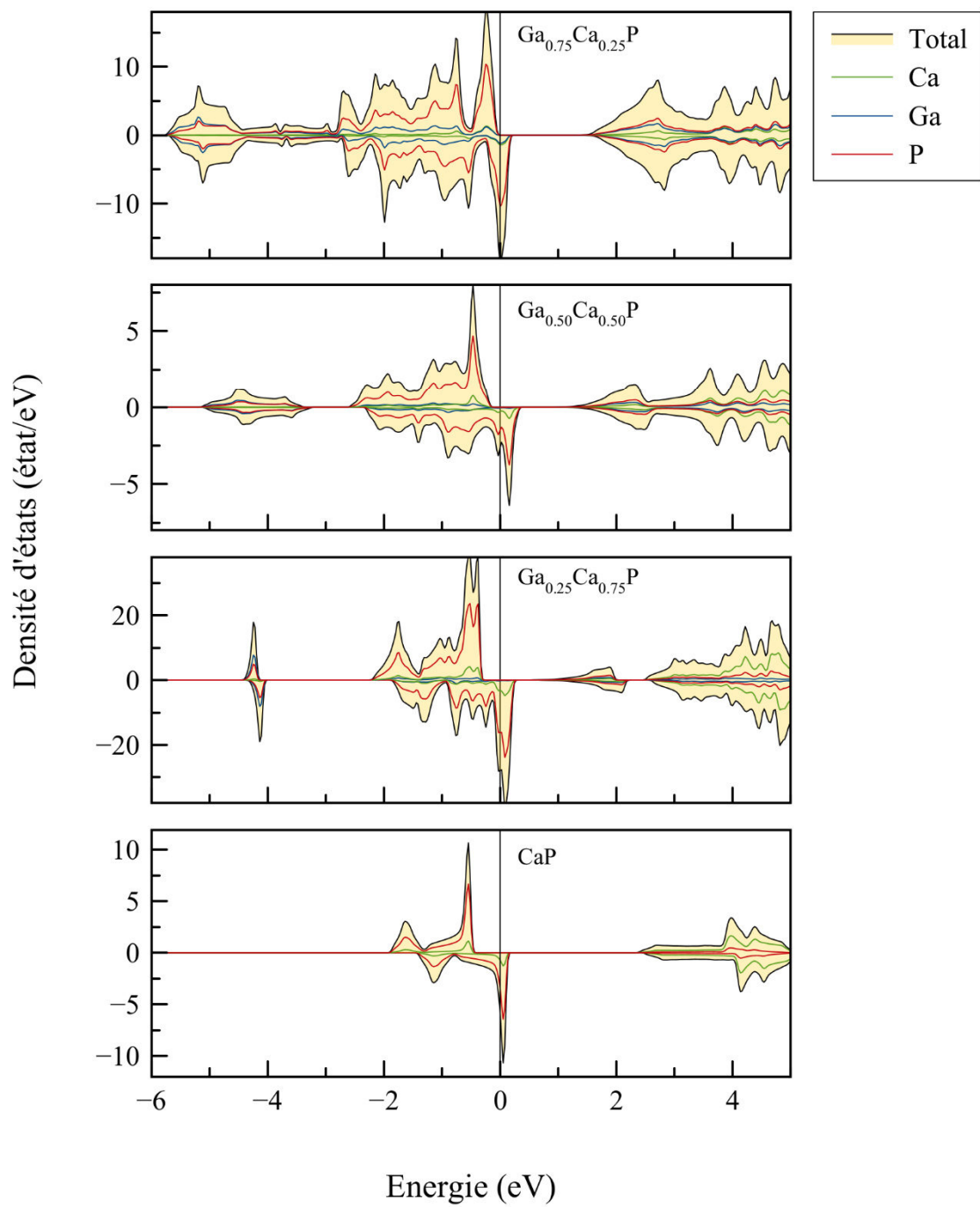


Figure 4-2: La densité d'états électroniques totales et partielles en spin polarisé pour $Ga_{1-x}Ca_xP$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

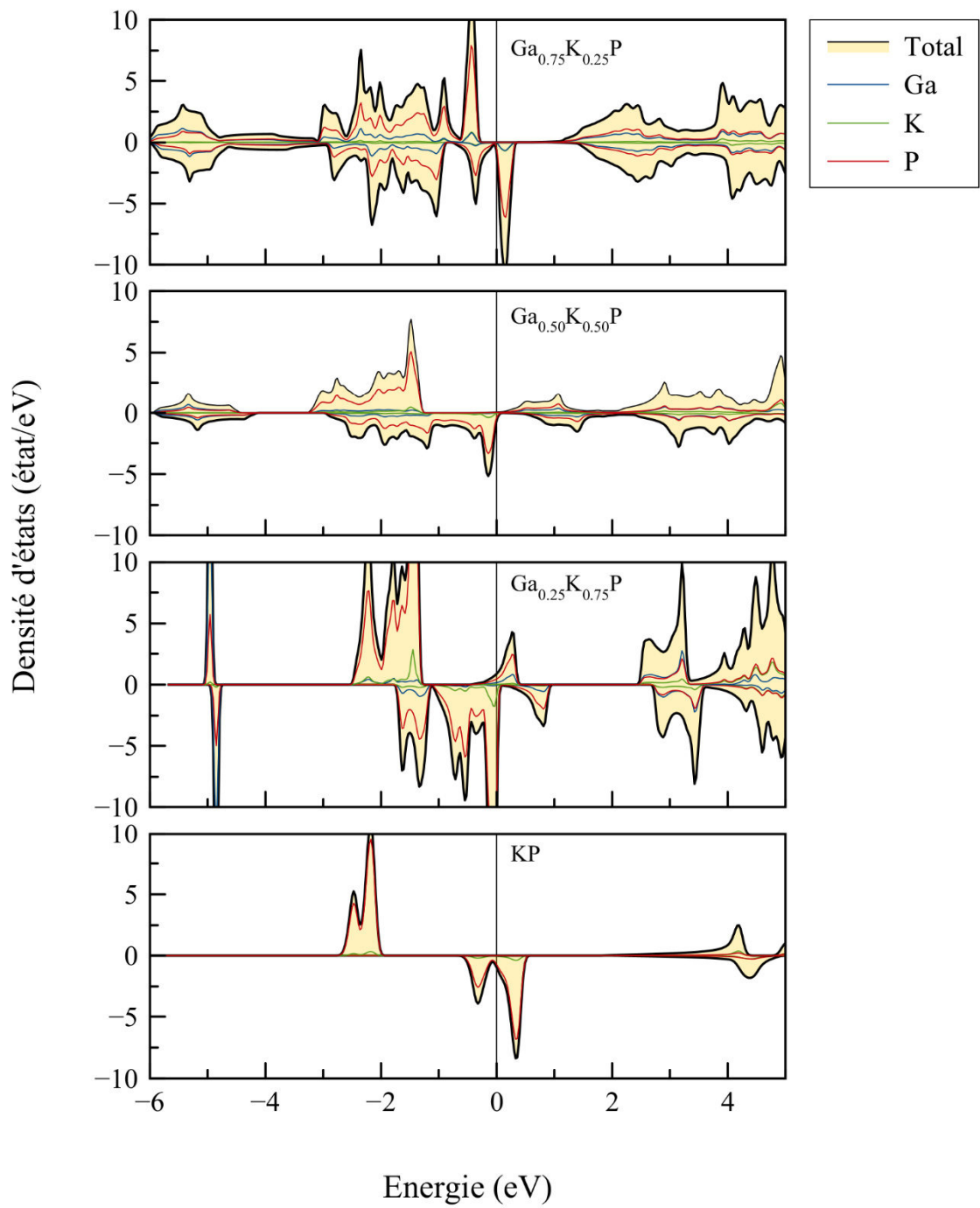


Figure 4-3 : La densité d'états électroniques totales en spin polarisé pour $Ga_{1-x}K_xP$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

4-3-Les propriétés magnétiques :

Afin d'élucider l'origine du magnétisme dans nos composés, nous avons reporté dans le tableau 4-2, les moments magnétiques totaux calculés pour $Ga_{1-x}X_xP$ ($X = Ca$ et K) aux concentrations $x = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 et le moment magnétique locaux dans les sphères muffin tin Ca, P, K et dans les sites interstitiels. Il est bien connu qu'un matériau demi-métallique ferromagnétique typique devrait présenter une valeur entière du moment magnétique total. D'après les résultats du tableau 4-2, on constate que les valeurs entières du moment magnétique total pour GaP dopé Ca ou K à toutes les concentrations étudiées.

Tableau-4-2: Moment magnétique total et local (en magnéton de Bohr μ_B) à l'intérieur des sphères de muffin tin et dans les sites interstitiels des composés $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$ pour différentes concentrations $x=0.25, 0.50, 0.75$ et 1 .

composé	x	Total (μ_B)	Ga (μ_B)	Ca (μ_B)	K (μ_B)	P (μ_B)	Int (μ_B)
$Ga_{1-x}Ca_xP$	0.25	1.99	0.004	0.0752		0.152	0.599
	0.50	0.99	-0.012	0.07455		0.315	0.305
	0.75	6.01	-0.029	0.0925		0.425	2.108
	1	1.00	–	0.033		0.39	0.57
$Ga_{1-x}K_xP$	0.25	3.99	0.005		0.13	0.32	1.06
	0.50	4.00	-0.06		0.092	0.80	0.76
	0.75	11.98	-0.08		0.098	1.14	2.40
	1	1.99	–		0.02	1.24	0.72

La figure 4-4 montre que le moment magnétique total et local (P), augmente avec l'augmentation du paramètre de maille a . par contre les moments magnétiques des atomes Ca, K et la région interstitielle diminue à l'augmentation du paramètre de maille a pour les deux composés $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$.

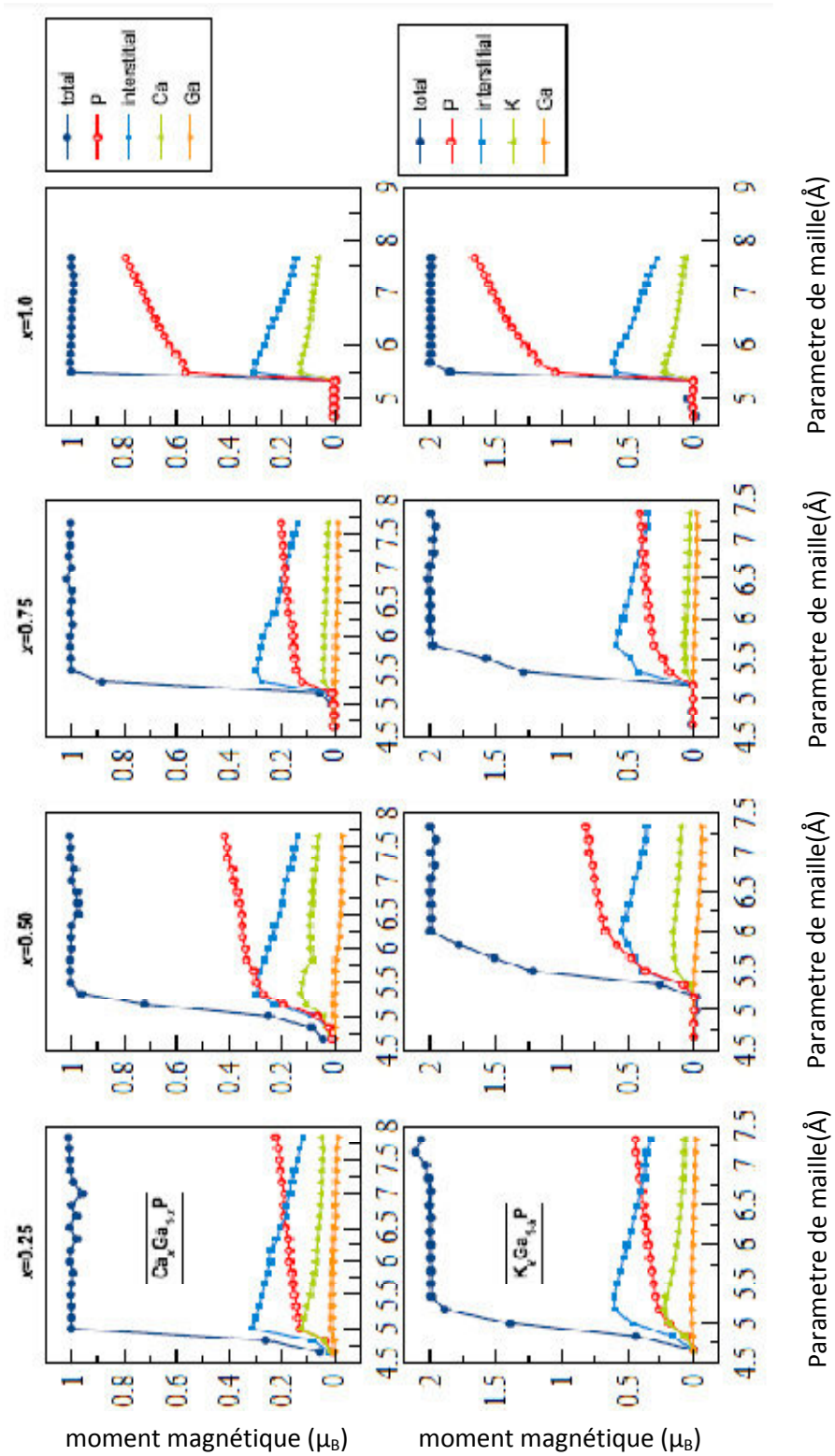


Figure-4-4 : la variation du moment magnétique total et local pour les composés $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$ à différentes concentrations $x=0.25, 0.50, 0.75$ et 1 .

Chapitre 5

Propriétés de l'alliage $K_xCa_{1-x}N$

5-Propriétés de l'alliage $K_xCa_{1-x}N$

5-1-Propriétés structurales :

L'étude de l'alliage ternaire $K_xCa_{1-x}N$ a été réalisée en faisant varier la composition de K de $x = 0$ à 1. Les valeurs $x = 0$ et 1 correspondent respectivement aux binaires CaN et KN. Si l'on suppose que les composés d'origine sont parfaitement miscibles, les propriétés physiques de leurs solutions solides peuvent être naturellement déduites de l'approximation du cristal virtuel (VCA) par de simples interpolations selon la loi Vegard [36]. Ainsi, le paramètre treillis de l'alliage $K_xCa_{1-x}N$ est donné par la relation comme suit :

$$a(K_xCa_{1-x}N) = xa(KN) + (1 - x)a(CaN) \quad (5.1)$$

Notez que $a(x)$, donné par (5.1), est un paramètre intégral, et nous devons garder à l'esprit que les liaisons ont tendance à maintenir leur longueur naturelle, suggérant de fortes distorsions individuelles des liaisons dans l'alliage. Afin de prendre en compte le degré d'écart par rapport à la loi Vegard, le paramètre de réseau est calculé pour $x = 0, 0,125, 0,25, 0,375, 0,5, 0,625, 0,75, 0,875$ et 1, et approximativement en utilisant la relation comme suit :

$$a(K_xCa_{1-x}N) = xa(KN) + (1 - x)a(CaN) - \delta_a x(1 - x) \quad (5.2)$$

Où δ_a est le paramètre de déviation. La figure 5.2 montre la variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration x de l'atome K. Comme prévu, le paramètre de réseau de l'alliage $K_xCa_{1-x}N$ augmente avec la composition croissante x allant de CaN à KN. Un écart par rapport à la loi de Vegard se voit clairement avec un degré estimé de $\delta_a = 0,4 \text{ \AA}$. Cet écart est dû à l'inadéquation du réseau entre les composés parents qui est égal à environ 17%. L'inadéquation du réseau affecte également la variation des longueurs de liaison dans l'alliage ; cependant, comme illustré dans figure (5-1), chaque cation est entouré de quatre atomes d'azote, mais chaque azote est entouré d'un mélange de calcium et des atomes de potassium, définissant ainsi une coquille caractérisée par deux liaisons différentes, Ca-N et KN. Basé sur le VCA approximation, les longueurs de liaison doivent être identiques et varier linéaires en fonction de la concentration x . La figure 5-3 montre la variation des longueurs de liaison Ca-N et K-N en fonction de la concentration x . Nous voyons une variation linéaire des deux longueurs de liaison qui augmente avec l'augmentation du contenu K. De plus, les deux longueurs de liaison sont différentes et proches de ceux des composés parents que ceux prédits par le VCA, ce qui signifie une déviation flagrante de l'atome local disposition de la structure à longue-portée.

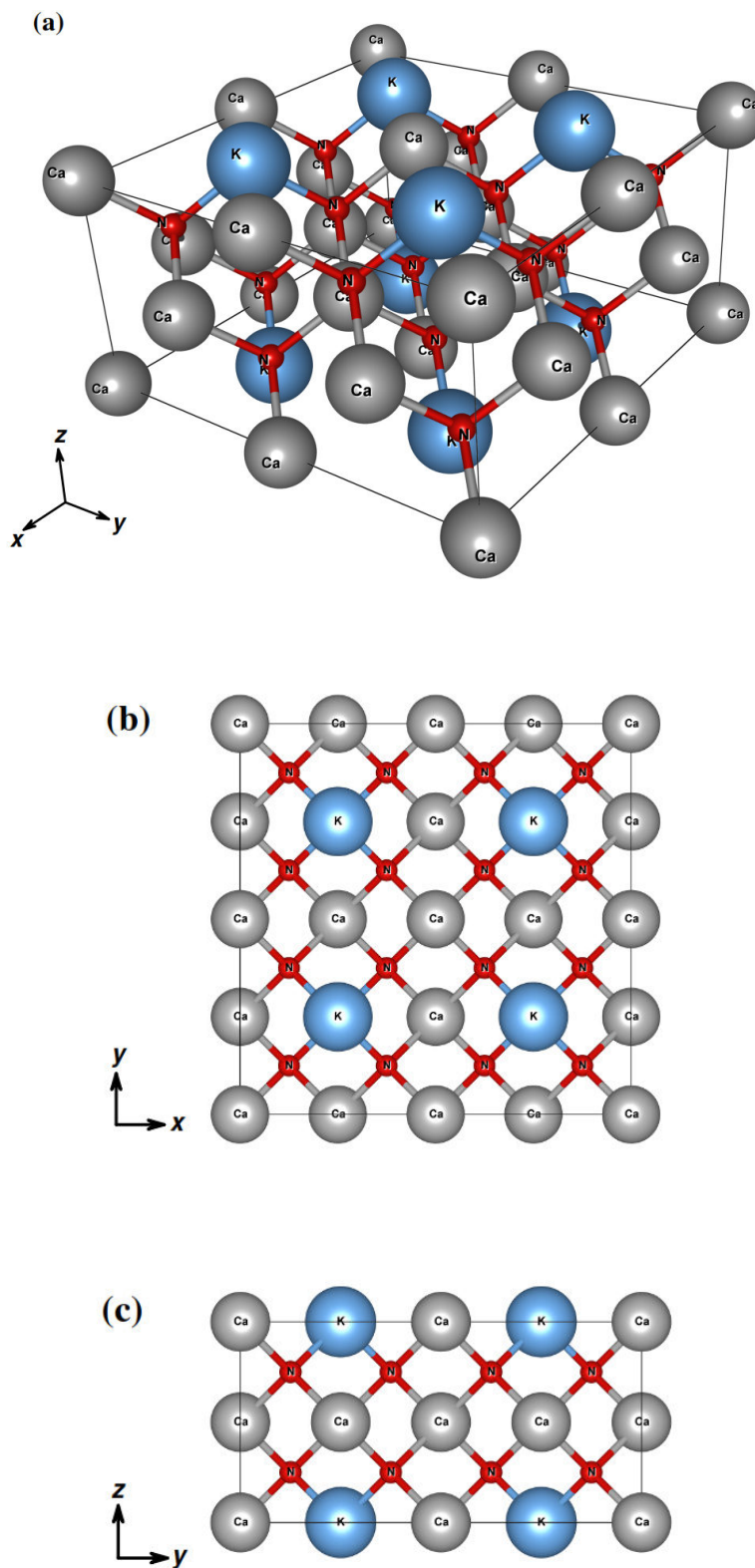


Figure 5-1: La supercellule de $2 \times 2 \times 1$ 32 atomes de l'alliage $K_{0.25}Ca_{0.75}N$ dans la phase zinc-blende. **a** Vue tridimensionnelle, vue **b** axe z et vue **c** axe x.

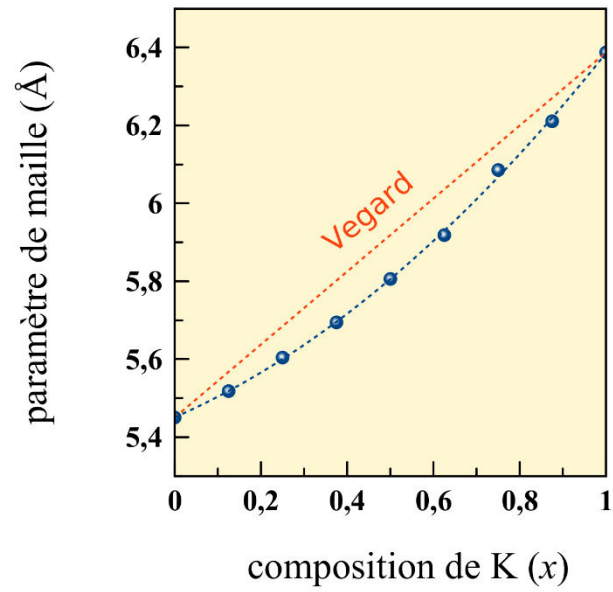


Figure 5-2 : La variation du paramètre de réseau en fonction de Composition K, le rouge pointillé ligne et la courbe bleue en pointillé correspondent à (1) et (2), respectivement.

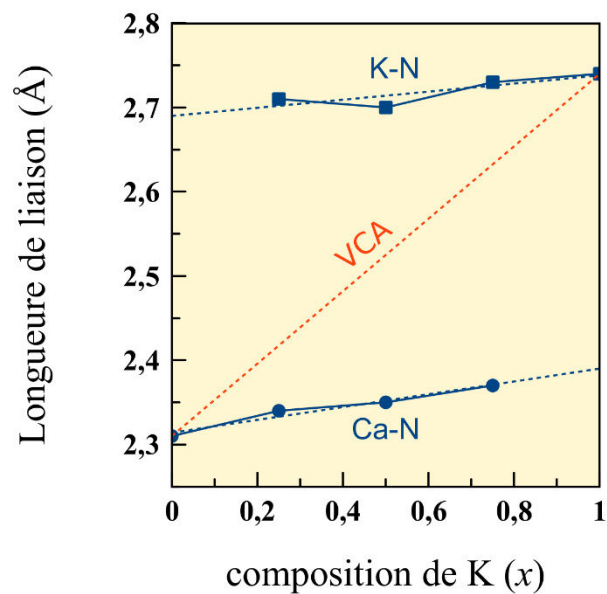


Figure 5-3 : La variation des longueurs de liaison en fonction de Composition K, la ligne correspond rouge pointillé au VCA variation. Les cercles pleins sont les valeurs calculées.

5-2-Propriétés électroniques :

Comme indiqué précédemment, les composés KN et CaN sont plus stable à l'état FM. Nous présentons dans le tableau 5-1 les valeurs de la différence d'énergie, E_{AFM-FM} , entre le FM et l'AFM Etat. On peut voir que la différence d'énergie est positive pour toutes concentrations, ce qui confirme la stabilité de l'état FM de l'alliage $K_xCa_{1-x}N$. Afin d'enquêter les propriétés électroniques et magnétiques, nous avons calculé la densité de spin totale et partielle des états dans la structure zinc-blende de l'alliage $K_xCa_{1-x}N$ à concentration $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75,$ et 1 illustré à la Figure 5.3. Le semicoeur les états inférieurs à -3 eV ne sont pas représentés sur la figure dans l'ordre pour éviter toute surcharge. Les états 3p-Ca sont situés à -20 eV, et les états 3p-K et 2s-N entre -15 et -10 eV. Le haut de la bande de valence est plus intéressant, qui donne les propriétés de liaison et la nature de l'hybridation présente dans l'alliage. Il est principalement formé par les états 2p-N qui forment une hybridation avec le cationique États. Nous reconnaissons, ainsi, l'hybridation sp présente dans composés à base des éléments des colonnes I et II. Comme montré sur la figure, la contribution des états cationiques 3s varie avec la teneur en K et Ca mais reste faible par rapport à celle des états 2p-N en raison du nombre de valence électrons impliqués.

En réalité, l'hybridation sp implique trois électrons p de l'azote qui forment des liaisons avec un électron de K et deux de Ca. Cette hybridation induit une polarisation totale des états p de l'azote visible au niveau de Fermi. En conséquence, le haut de la bande de valence contient des bandes remplies dans le canal de rotation majoritaire et des bandes semi-remplies dans le canal de spin minoritaire.

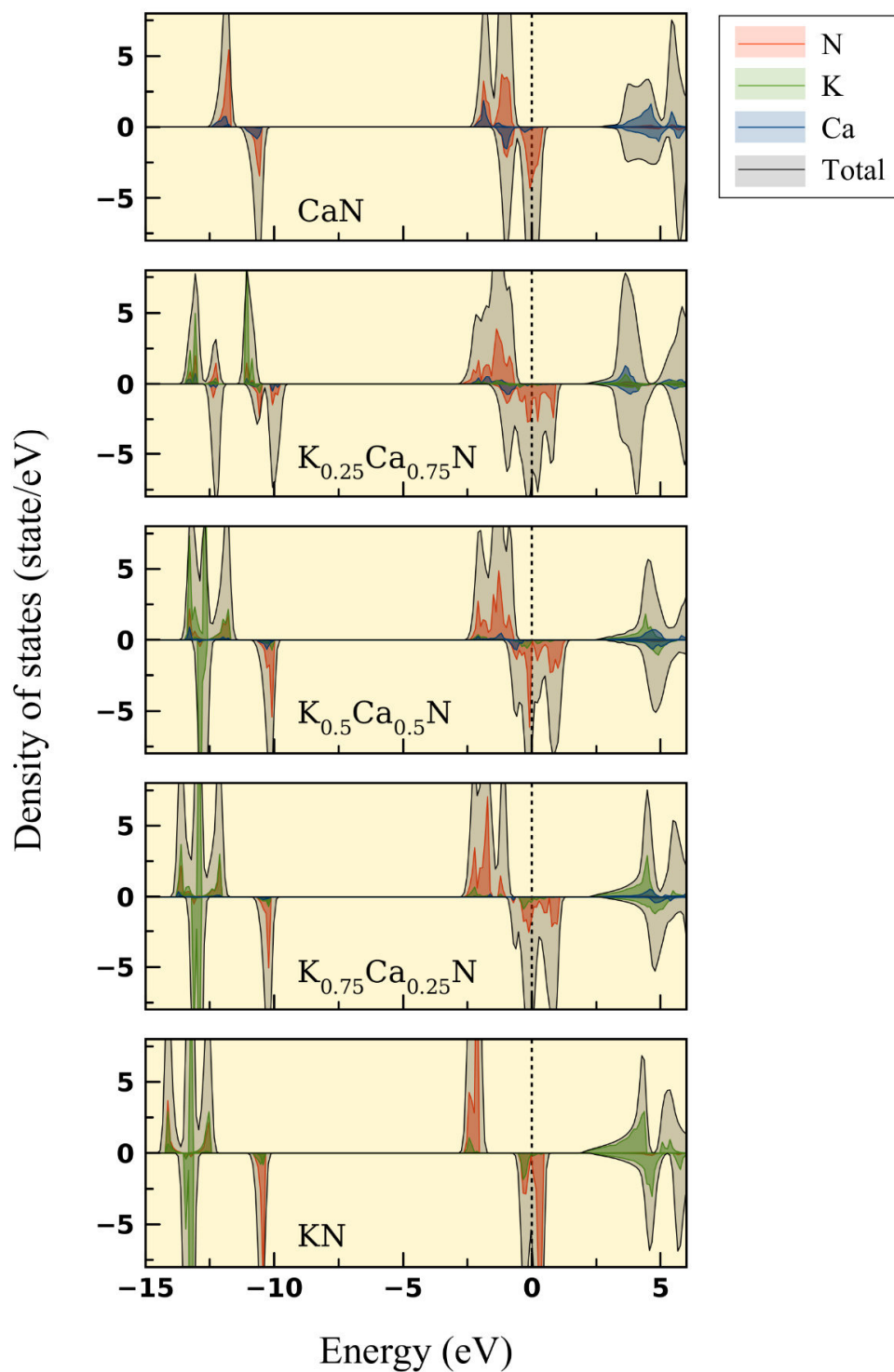


Figure 5-3 : densité atomique d'états dans la phase zinc-blende de l'alliage $K_xCa_{1-x}N$, pour $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$, et 1.

Tableau-5-1 Paramètre de réseau a (en Å), la différence d'énergie entre l'état antiferromagnétique et ferromagnétique E_{AFM-FM} (en meV), l'énergie de la bande interdite dans le canal de spin semi-conducteur E_g (en eV), et le gap de métallique E_{HM} .

Composé	a	E_{AFM-FM}	E_g	E_{HM}
CaN	5.45	50.38	3.3	0.67
	5.40 [37], 5.59 [31]	50.00 [37], 92.00 [31]	3.2 [31]	
$K_{0.25}Ca_{0.75}N$	5.60	60.62	3.3	0.81
$K_{0.5}Ca_{0.5}N$	5.80	60.75	3.2	0.69
$K_{0.75}Ca_{0.25}N$	6.08	15.75	3.3	1.02
KN	6.38	56.25	3.9	2.03
	6.35 [38]			

5-3-Propriétés magnétiques :

Le moment magnétique total de l'alliage $K_xCa_{1-x}N$ dépend du nombre d'atomes de K et de Ca dans la cellule. Le tableau 5-2 montre les moments magnétiques total et local par cation pour l'alliage $K_xCa_{1-x}N$ à différentes concentrations. Nous voyons que le moment magnétique total augmente avec l'augmentation du contenu K. Ceci s'explique par l'augmentation du nombre d'électrons K qui contribuent à l'hybridation sp. A partir des valeurs moyennes des moments magnétiques locaux, nous voyons que la contribution des atomes d'azote augmente avec la teneur en K par rapport à la faible contribution de K et Ca. Afin de mieux expliquer la contribution des différents atomes au moment magnétique total, la polarisation de spin et la superposition de charges électroniques présentées sur la figure 4 ont été calculées pour le cas de l'alliage $K_{0.5}Ca_{0.5}N$.

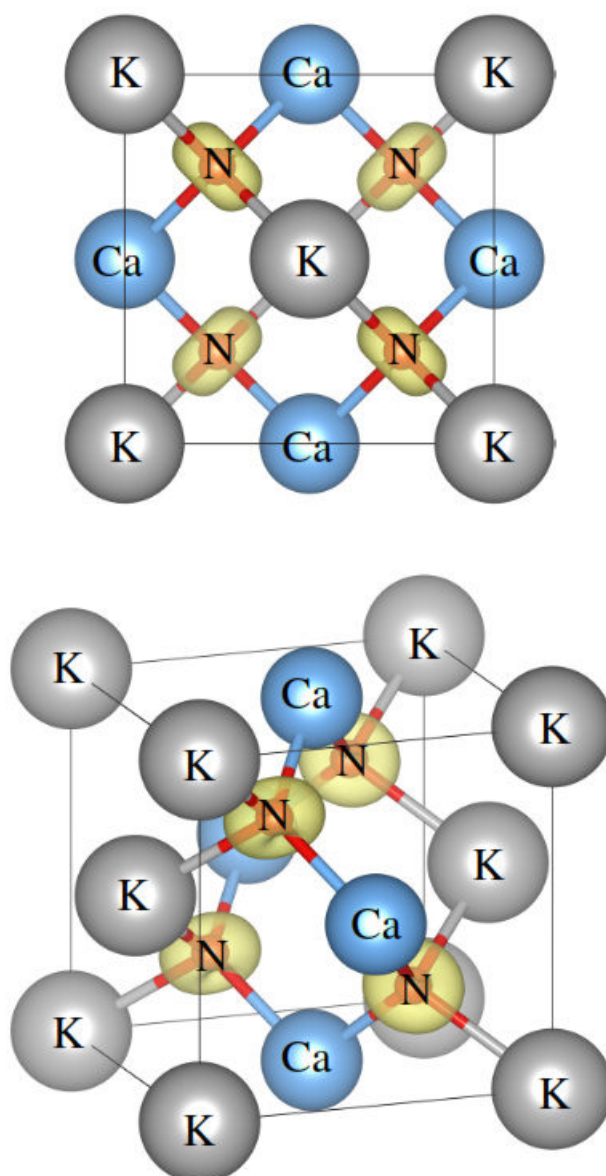


Figure 5-4: la charge de polarisation de spin, de l'alliage $K_{0.5}Ca_{0.5}N$ de la cellule à 8 atomes.

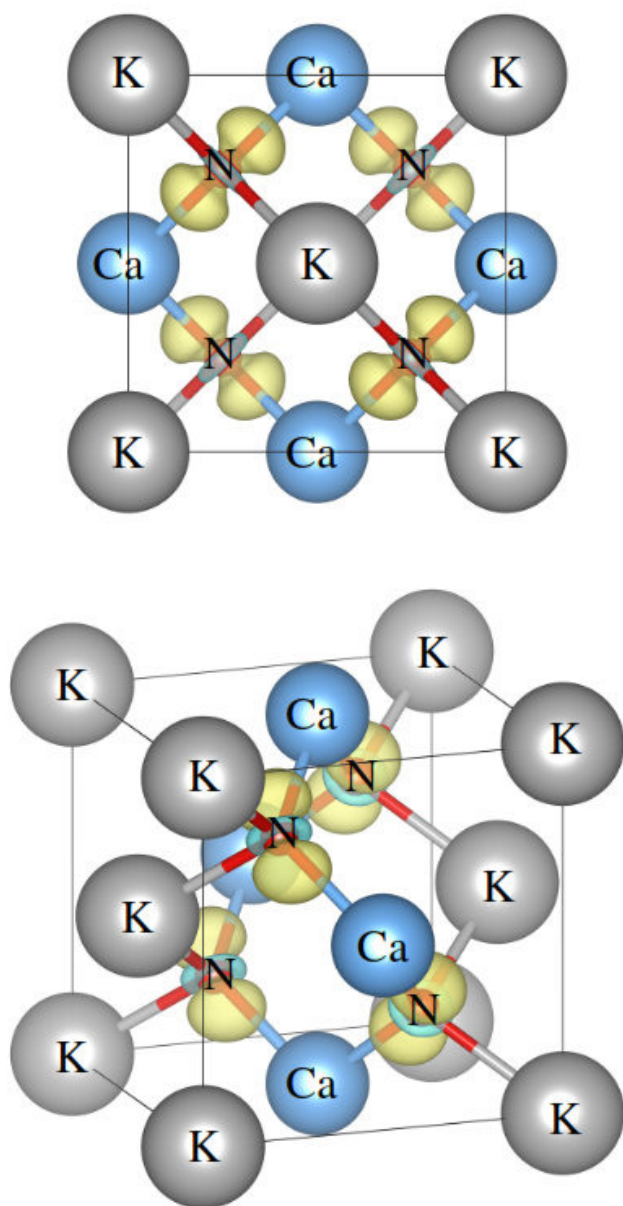


Figure 5-5: La superposition de charge électronique de l'alliage $K_{0.5}Ca_{0.5}N$ de la cellule à 8 atomes.

Il est clair que la polarisation de spin se situe principalement autour des atomes d'azote, qui dérive de l'orbitale p, la superposition de charge électronique illustrée sur la figure 5-5 confirme l'hybridation sp. Compte tenu des résultats obtenus sur l'alliage $K_xCa_{1-x}N$, nous trouvons une similitude avec le plein composé de Heusler déjà étudié [39]. En effet, même si les structures sont différentes, on reconnaît néanmoins les mêmes propriétés magnétiques. Quant à l'alliage $K_{0.5}Ca_{0.5}N$, Le composé $KCaN_2$ full-Heusler montre la polarisation de l'azote 2p-orbitales au niveau de Fermi. Nous notons également la même valeur de moment magnétique total par action ($1,5 \mu_B$).

Tableau-5-2 Moment magnétique total m_{tot} par cation et moment magnétique moyen par atome à différentes compositions de K en unité de μ_B .

composé	m_{tot}	m_N	m_{Ca}	m_K
CaN	1.00	0.86	0.02	
	1.00 [34, 37]	0.787 [34]	0.38 [34]	
$K_{0.25}Ca_{0.75}N$	1.25	1.03	0.02	0.10
$K_{0.50}Ca_{0.50}N$	1.50	1.21	0.02	0.04
$K_{0.75}Ca_{0.25}N$	1.75	1.40	-0.02	0.06
KN	2.00	1.80		0.03
	2.00 [38]			

Reference

- [1] F. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30, 244, (1944).
- [2] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [3] Landolt-borstein, semiconductors: physics of group IV Elements and III-V compounds, vol. III/17a , springer- verlag , berlin , 1992.
- [4] S.Q. Wang, H.Q. Ye, Phys. Rev. B 66 (2002) 235111.
- [5] J. H. Edgard, «Properties of Group-III Nitrides» Electronic Materials Information Service (EMIS) Data reviews Series, Institution of Electrical Engineers (IEE), London(1994).
- [6] A. Trampert, O. Brandt, K.H. Ploog in *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 50, (Eds.: J. L. Pankove, T.D. Moustakas), Academic Press, San Diego 1998, p. 167.
- [7] G Y Gao *et al* J. Phys.:Condens. Matter **21** (2009) 275502.
- [8] Krzysztof Zborecki, Leszek Adamowicz and Michał Wierzbicki Half-metallic ferromagnetism in binary compounds of alkali metals with nitrogen: Ab initio calculations Faculty of Physics, Warsaw University of Technology, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warsaw, Poland (Dated: December 5, 2013).
- [9] R.R. Palanichamy, G.S. Priyanga, A.J. Cinthia, A. Murugan, A.A. Meenaatci, K. Iyakutti, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **346** (2013) 26-37.
- [10] Z. Nourbakhsh, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **341** (2013) 56-59.
- [11] R.R. Palanichamy, G.S. Priyanga, A.J. Cinthia, A. Murugan, A.A. Meenaatci, K. Iyakutti, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **346** (2013) 26-37.
- [12] Z. Nourbakhsh, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **341** (2013) 56-59.
- [13] Zener C. Elasticity and an elasticity of metals. Chicago: University of Chicago Press (1948).
- [14] R. Hill, "The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate," Proceedings of the Physical Society. Section A, vol. 65, p. 349, 1952.
- [15] Pugh, S.F.: Philos. Mag. 45, 823 (1954).
- [16] Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des semi-conducteurs par la méthode Ab-initio 2018

- [17] Calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semiconducteurs III-V à base de phosphore 2009.
- [18] M. Zafar, et al. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 182 (2019) 1176–1185.
- [19] Zahid Usman, Chuanbao Cao, Ghulam Nabi, Dou Yan Kun, Waheed S. Khan, Tariq Mehmood, and Sajad Hussain. *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 6622–6628.
- [20] Luo, B.; Wu, X.; Li, G. Electronic structure, elastic and thermal properties of semiconductor GaX (X = N, P, As, Sb) with zinc blende from first-principles calculation. *Int. J. Mod. Phys. B* 2014, 28, 1450183.
- [21] Fan, Q.; Chai, C.; Wei, Q.; Yang, Y. Thermodynamic, elastic, elastic anisotropy and minimum thermal conductivity of α -GaN under high temperature. *Chin. J. Phys.* 2017, 55, 400–411.
- [22] Hongbo Qin, Xinghe Luan, Chuang Feng, Daoguo Yang, and Guoqi Zhang *Materials* 2017, 10, 1419.
- [23] A. Murugan, R. Rajeswarapalanichamy, M. Santhosh, and K. Iyakutti *AIP Conference Proceedings* 1665, 030008 (2015).
- [24] H.S. Sharifzadeh, S.S. Sharifzadeh, F. Kanjouri, A. Esmailian, *Journal of Theoretical and Applied Physics* 7 (2013) 16.
- [25] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 123(2005) 17410.
- [26] A. De, C.E. Pryor, Predicted band structures of III–V semiconductors in the wurtzite phase, *Phys. Rev. B* 81 (15) (2010) 155210.
- [27] R. Riane *et al.* · *Ab initio* Calculations of Electronic Band Structure and Charge Densities.
- [28] A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, E.L. Shirley, S.G. Louie, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 11810.
- [29] Y. Zhang *et al.* / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 2523–2527.
- [30] K. Zborecki *et al.*: *Ab initio* prediction of half-metallic ferromagnetic metamaterials *Phys. Status Solidi B* 246, No. 10 (2009).
- [31] G.Y. Gao *et al.* / *Physics Letters A* 372 (2008) 1512–1515.
- [32] SIEBERER *et al.* *PHYSICAL REVIEW B* 73, 024404 (2006).
- [33] SeyedMojtaba Rezaei Sani¹ and Omid Khakpour² *d0* Half-Metallic Ferromagnetism in CaN and CaAs Pnictides: an Ab Initio Study *J Supercond Nov Magn* 2017.
- [34] GESHI *et al.* Synthetic ferromagnetic nitrides: First-principles calculations of CaN and SrN *PHYSICAL REVIEW B* 76, 054433 (2007).

[35] P. Kurz, G. Bihlmayer, and S. Blügel, "Magnetism and electronic structure of hcp Gd and the Gd (0001) surface," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 6353, 2002.

[36] Vegard, L.: Die Konstitution der Mischkristalle und die raumfüllung der Atome. *Z. Phys.* 5, 17–26 (1921).

[37] Volnianska, O., Boguslawski, P.: Magnetic and structural properties of IIA-V nitride. *Phys. Rev. B.* 75, 224418 (2007).

[38] Yan, E.: Half-metallic properties in rocksalt and zinc-blende MN ($M=Na, K$): a first-principles study. *Physica B.* 407, 879–882 (2012).

[39] Rozale, H., Lakdja, A., Amar, A., Chahed, A., Benhelal, O.: Halfmetallic ferromagnetism in the full-Heusler compounds KCa_x2 ($X=C, N, \text{ and } O$). *J. Magn. Magn. Mater.* 69, 229–233 (2013).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés binaires GaP, GaN, CaN et KN et les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages $K_xCa_{1-x}N$, $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$. Ce thèse a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par deux méthodes la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) et la méthode du pseudo-potential en utilisant l'approximation GGA-PBE. Les simulations de type ab-initio pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problème n'étaient qu'empiriques et ne permettaient donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. L'utilisation d'une méthode plus fine comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui, par ailleurs, a déjà largement démontré ses capacités, est, donc, tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes. Comme première étape, nous avons déterminé les propriétés structurales (le paramètre de réseaux a , le module de compressibilité B_0 et B'_0) par la courbe de la variation de l'énergie en fonction du volume en utilisant ajustage base sur l'équation d'état de Murnaghan.

Ensuite nous avons étudié les propriétés élastiques, électroniques et magnétiques des composés binaires GaP, GaN, CaN et KN. Nous avons calculé les constants élastiques de nos matériaux. Nous n'avons trouvé aucune valeur expérimentale pour faire la comparaison. Les calculs de ces constantes nous ont permis de déterminer d'autres grandeurs mécaniques telles que le facteur d'anisotropie, le module de cisaillement, le module de Young ainsi que le coefficient de poisson. Il est clair que le paramètre anisotrope A est proche de l'unité pour les matériaux GaP, GaN, CaN et KN ce qui nous permet de dire qu'ils sont isotropes, Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les deux matériaux est en général en dessus de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/ fragile ($fragile < 1.75 < ductile$) ce qui nous permet de classer les composés CaN et KN comme des matériaux ductiles par contre les composés GaP, GaN et KN ce l'on des matériaux fragiles dans la phase B_3 .

Pour les propriétés électroniques La structure de bande électronique des binaires GaP, GaN, CaN et KN est calculée avec la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW)

avec l'approximation GGA. Ces structures montrent clairement le comportement semi-conducteur des composés GaP et GaN avec un gap direct au point ($\Gamma - \Gamma$) pour GaN et un gap indirect au point ($\Gamma - X$) par contre le composé CaN et KN dans les spins majoritaires un semi-conducteur et dans les spins minoritaires un métal cela confirme que CaN et KN sont des composés demi-métalliques ferromagnétiques pour les deux structures NaCl et Zinc-blende. En plus de cela, on remarque que le composé CaN est caractérisé par un gap indirect ($\Gamma-X$) et ($X-\Gamma$) dans la structure B1 et B3 respectivement, et le composé KN caractérisé par un gap direct ($\Gamma-\Gamma$) dans la structure B1, gap indirect ($X-\Gamma$) dans la structure B3 avec une petite largeur de bande de valence appelé gap demi-métallique (Gh).

La densité électronique calculée pour les quatre binaires montre que la contribution de l'azote N, avec ses deux états p et s, est remarquable et dominante dans la structure au dessous du niveau de Fermi.

Nous avons aussi étudié les propriétés magnétiques, en particulier le moment magnétique total de chaque composé ainsi que le moment magnétique de chaque atome, sont conformes à la règle de Slater-Pauling. Nous constatons que le moment magnétique total est principalement attribué au moment magnétique de l'atome N pour les deux composés.

Deuxième étape de notre travail a été consacrée à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Les propriétés structurales d'équilibre des composés ternaires $K_xCa_{1-x}N$, $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$ avec $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 tels que la constante de réseau, le module de compressibilité et son dérivé premier sont déterminées en optimisant l'énergie totale du composé. Les résultats de calculs ont montré que le paramètre de maille augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration de K, Ca en accord avec la loi de Vegard des composés ternaires $K_xCa_{1-x}N$, $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$.

Les résultats des propriétés électroniques nous ont permis de constater en détails le caractère demi-métallique ferromagnétique des composés $K_xCa_{1-x}N$, $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$. Les structures électroniques ont montré que les spins majoritaires sont métalliques à cause de l'existence d'une forte hybridation entre les états p de l'atome (N, P) et les états s de l'atome de (K, Ca) dominant le niveau de Fermi, Tandis que les spins minoritaires sont semi-conducteurs, qui sont caractérisés par un gap demi-métallique. Concernant les propriétés magnétiques, Le moment magnétique total est prédominé par la contribution majeure du moment local de l'atome magnétique P et N avec de faibles contributions de l'autre atome K et Ca et la région interstitielle des matériaux $K_xCa_{1-x}N$, $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$ étudiés.

En fin nous avons prédit que les composés $K_xCa_{1-x}N$, $Ga_{1-x}Ca_xP$ et $Ga_{1-x}K_xP$ avec la concentration $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 sont des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin magnétique égale à 100%, et ils semblent d'être des candidats potentiels pour les applications de l'électronique de spin.