

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Maskar Elhoussaine

Structure de Recherche : Centre de recherche en énergie

Discipline : Physique des matériaux

Spécialité : Matière condensée à nano-échelle et modélisation des systèmes

Etude ab-initio des Propriétés Magnétiques, Optiques, et transports thermoélectriques des matériaux : cas du $Ga_{1-x}(4f)_xN$, SnO , et Bi_2CrMO_6 ($M = Zn, Ni$).

Soutenue le 18 décembre 2021 devant le jury :

Président

Saidi El Hassan

PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat

Examineurs :

Belaiche Mohammed

PES, Ecole Normale Supérieure de Rabat

Masrour Rachid

PES, Faculté des Sciences de Fes, USMBA

Fakhim Lamrani Abdelmajid

PH, Ecole Normale Supérieure de Rabat

Drissi Lalla Btissam

PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat

Ahl Laamara Rachid

PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat

El Bounagui Omar

PH, Faculté des Sciences Université Mohammed V, Rabat

Directeur de Thèse :

Pr. Belaiche Mohammed

PES, Ecole Normale Supérieure de Rabat, UMR

Co-directeur de thèse

Pr. Fakhim Lamrani Abdelmajid

PH, Ecole Normale Supérieure de Rabat, UMR

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force, le courage, et la volonté d'accomplir ce travail.

J'aimerais tout d'abord remercier mes directeurs de thèse, Mohammed BELAICHE, Professeur de l'enseignement supérieure à L'école Normale Supérieure de Rabat, et Monsieur Abdelmajid FAKHIM LAMRANI, Professeur à L'école Normale Supérieure de Rabat, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en acceptant d'encadrer ce travail de thèse. Leurs précieux conseils et leurs vastes connaissances de la physique m'ont permis d'accomplir ce travail dans de très bonnes conditions. Encore merci pour leur disponibilité, leur soutien, leur suivi au quotidien et pour le partage de leurs connaissances scientifiques. Je serai toujours reconnaissant de la confiance qu'ils m'ont apportée.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur El Hassan SAIDI, Professeur d'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences, université Mohamed V, RABAT, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que président.

Je remercie vivement Madame LALLA Btissam DRISSI, Professeur à l'Université Mohamed V, RABAT, Faculté des Sciences pour sa participation très active à ce travail de thèse. Encore je la remercie infiniment en tant que rapporteur et examinateur de ce travail. C'est un honneur pour moi d'avoir pu compter sur sa présence dans mon jury de soutenance.

Je remercie sincèrement Monsieur Rachid MASROUR, Professeur à L'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté des Sciences de Fes d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je suis sensible à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury de thèse malgré ses occupations.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements, à nos très chers professeurs qui ont accepté d'être membres de jury d'évaluation de cette thèse :

A ce titre, je souhaite exprimer mon estime et mon profond respect à Monsieur Rachid AHL LAAMARA, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour tout l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail de doctorat.

Ma gratitude va également à Monsieur Omar ELBOUNAGUI, Professeur à l'Université Mohamed V, RABAT, Faculté des Sciences, pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je tiens à remercier aussi Monsieur Mohamed BELAICHE, Professeur à Ecole Normale Supérieure l'Université Mohamed V, RABAT, pour m'avoir accueilli dans son unité de

recherche en physique des hautes énergies, je le remercie encore pour ses encouragements et ses conseils qui m'ont aidé à faire le premier pas en recherche scientifique en physique.

Je souhaite exprimer mon estime et mon profond respect à Monsieur Abdelmajid FAKHIM LAMRANI, Professeur à l'Université Mohamed V, RABAT, Ecole Normale Supérieure, qui m'a encouragé, soutenu et conforté tout au long de mon parcours doctoral. Je conclurai ces remerciements avec une pensée toute particulière pour ma famille, mes parents qui m'ont beaucoup aidé pour mener à bien mes études

Résumé

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés : structurales, électroniques, élastiques, magnétiques, et optiques. Ainsi la théorie semi-classique de Boltzmann moyennant le code BoltzTrap, pour le calcul des propriétés de transport des composés : GaN dopé par simple et double terres rares. Des nanostructures 2D (SnO). Et les matériaux double pérovskites à base des métaux de transitions Bi_2CrMO_6 avec M(Zn-Ni).

Le potentiel d'échange-corrélation est traité d'une part avec l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE), et d'autre part avec GGA+U dans laquelle un terme Hubbard-U supplémentaire est ajouté, pour le traitement des interactions électron-électron (3d,4f) fortes sur les sites atomiques. Ainsi, nous avons utilisé SOC (couplage spin-orbite) pour effectuer des calculs couplant les deux types de moments (spin électronique magnétique et l'orbitale magnétique). De ce fait nous avons utilisé la fonction de calcul exacte YS-PBE0 (Full hybrid YS-PBE0 method), et finalement pour améliorer l'énergie gap (Énergie de bande interdite), nous avons utilisé le TB-mBJ (Tran and Blaha modified Becke-Johnson potentiel).

Nous avons calculé les propriétés électroniques, magnétiques, optiques, et de transport du composé GaN dopé avec une série des TR (Terres Rares). Au fait nous avons discuté le mécanisme qui contrôle le ferromagnétisme. Ainsi, que la stabilité énergétique. Dans ce contexte, nous allons élargi le champ d'applications des matériaux ferromagnétiques, de telle sorte à les rendre plus adéquat à la nanotechnologie des énergies renouvelables telle que les propriétés optiques et thermoélectriques.

Un accent particulier est mis sur la comparaison entre la physique de volume et surface. En effet, une étude approfondie a été faite sur les nanostructures SnO-2D dans l'état massif et monofeuillet, pour tirer les propriétés électroniques, optiques, et celles de transports. En utilisant 10 Å comme un vide le long de l'axe Z. L'introduction du vide de 10 Å le long de l'axe Z peut être une barrière suffisante pour éviter une interaction entre les monocouches SnO adjacentes.

Mots clés : DMS, Couplage ferromagnétique, double pérovskite, transmittance, réflectivité, facteur de mérite, facteur de puissance, BoltzTrap.

Abstract

We performed a theoretical study using the Linearized Full Potential Augmented Plane Wave Method (FP-LAPW) based on Density Functional Theory (DFT) to determine the properties, (structural), electronic, elastic, magnetic, optics, as well as the semi-classical theory of Boltzmann using the BoltzTrap code for the calculation of the transport properties of compounds: GaN doped rare earth, two-dimensional material SnO, and double perovskite materials based on transition metals Bi_2CrMO_6 with $\text{M}(\text{Zn-Ni})$.

The exchange-correlation potential is treated on the one hand with the generalized gradient approximation (GGA-PBE), and on the other hand, GGA+U in which an additional Hubbard-U term is added for the treatment of strong electron-electron (3d,4f) interactions at the atomic sites. Thus, we used SOC (spin-orbit coupling) to perform calculations coupling the two types of moments (magnetic electron spin and magnetic orbital). Therefore we used the exact calculation function YS-PBE0 (Full hybrid YS-PBE0 method). Finally, to improve the gap energy (band gap energy), we used the TB-mBJ (Tran and Blaha modified Becke-Johnson potential).

We have calculated the electronic, magnetic, optical, and transport properties of GaN compound doped with a series of rare-earth. In fact, we have discussed the mechanism that controls ferromagnetism and energetic stability. In this context, we will broaden the scope of applications of ferromagnetic materials in order to make them more suitable for renewable energy nanotechnologies such as optical, and thermoelectric properties.

A special emphasis is put on the comparison between bulk and surface physics, indeed an extensive study has been done on SnO-2D nanostructures in the bulk and single-layer state to derive electronic, optical and transport properties using 10 Å as a void along the z-axis. The introduction of the 10 Å void along the z-axis can be a sufficient barrier to avoid interaction between adjacent SnO monolayers.

Keywords: DMS, Ferromagnetic coupling, double perovskite, transmittance, reflectivity, figure of merit, power factor, BoltzTrap.

Publications dans des périodiques à comité de lecture

1. E.maskar, A. Fakhim Lamrani, M. Belaiche. First principles study of electronic, optical and transport properties of bulk and monolayer SnO: Superlattices and Microstructures 150(46):106776 **DOI: 10.1016/j.spmi.2020.106776**

2. E.maskar, A. Fakhim Lamrani, M. Belaiche. Electronic, magnetic, optical and transport properties of wurtzite-GaN doped with rare earth (RE= Pm, Sm, and Eu): First principles approach. Journal Surfaces and Interfaces. Volume 24, June 2021, 101051
DOI : 10.1016/j.surfin.2021.101051

3. E.maskar, A. Fakhim Lamrani, M. Belaiche. A DFT Study of Structural, Elastic, Thermodynamic, Magneto-optical, and Electrical Properties of Double-Perovskite Bi₂CrMO₆ (M = Zn, Ni) Using GGA and TB-mBj Functionals. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. **DOI : 10.1007/s10948-021-05938-3.**

4. E.maskar, A. Fakhim Lamrani, M. Belaiche. First principles study of Ferromagnetism alloys Ga_{0.875}Eu_{0.0625}Sm_{0.0625}N with GGA, GGA+U and TB-mBj : Electronic, Magneto-Optical, and transport Properties **DOI: 10.1007/s12648-021-02230-x**

5. E.maskar, A. Fakhim Lamrani, M. Belaiche. DFT study of Ferromagnetism alloys Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N with GGA and TB-mBJ : Electronic, Magneto-Optical, and transport Properties **<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106326>**

6. Adil Es-Smairi, Nejma Fazouan, Elhoussine Atmani, Mohamed Khuili , E. Maskar

Al doping effect on optoelectronic and thermoelectric properties of h-ZnS monolayer: a DFT approach **DOI:10.1007/s00339-021-04798-x**

Nomenclature

Liste des abréviations

- DFT: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory).
- DOS: Densités des Etats (Density Of States).
- EXC: Energie d'échange-corrélation (Exchange-Corrélation energy).
- FP-LAPW: Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total
(Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).
- GGA: Approximation du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation).
- GGA+U : Gradients généralisée combiné avec le terme d'Hubbard
- HF: Hartree-Fock.
- KS: Kohn et Sham.
- LAPW: Ondes Planes Augmentées Linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave).
- LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals.
- LDA: Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation).
- LSDA: Approximation de la Densité de Spin Locale (Local Spin Density Approximation).
- MBJ: Potentiel de Becke et Johnson modifié (Modified Becke-Johnson).
- MT: Muffin-Tin.
- OA: Orbitale atomique.
- OM: Orbital moléculaire.
- RMT: Rayon de Muffin-tin.
- SCF: Champs Auto-Cohérente, En Anglais: « Self-Consistent Field ».
- TB-mBJ: Potentiel de Becke et Johnson (Tran-Blaha modifié) (Tran-Blaha modified Becke Johnson Potentiel).
- AFM: Antiferromagnétique.
- FM: Ferromagnétique.
- TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle (Total / Partial density of states).
- RE : Rare earth (Terre rare)
- DMS : Semi-conducteurs magnétiques dilué (Diluted magnetic semiconductors)
- BC : Bande de conduction (Conduction band)

- BV : Bande de valence (Valence band)
- BZ : Zone de Brillouin (Brillouin zone)
- EF : Energie de Fermi (Fermi energy)
- IR : Infra Rouge
- HMFM : Demi-métal ferromagnétique (Half metallic ferromagnetic)
- SP : Spin polarise (Spin polarized)
- SG : Groupe d'espace (Space Group)
- G : Module de cisaillement (Shear modulus)
- E : Module de Young (Young Modulus)
- B : Module d'incompressibilité (Bulk modulus)
- σ : Coefficient de Poisson (Poisson coefficient)
- C_{ijkl} : Tenseur des constantes élastiques
- E_g : Bande interdite (Energy band gap)

Table des matières

Titre	
Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	iv
Publications dans des périodiques à comité de lecture	v
Nomenclature	vi
Table des matières	viii
Introduction	
I. Contexte général	2
II. Objectif de la thèse	4
III. Structuration de la thèse	5
Chapitre I Concepts et Méthodes de calcul	
I.Méthodes ab-initio	8
I.1 Équations de Schrödinger (Problème à N-corps)	8
I.2 Approximation de Born – Oppenheimer	9
I.3 Approximation de Hartree.	9
I.4 Approximation de Hartree-Fock.	10
I.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	10
I.5-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
I.5-2 Équations de Kohn et Sham	11
I.5-3 Résolution des équations de Kohn-Sham (KS)	12
I.5-4 Énergie d'échange corrélation	13
I.6 Approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation	14
I.6-1 Approximation de la densité locale (LDA)	14
I.6-2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	15
I.6-3 Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U)	15
I.6-4 Approximation de Becke-Jonshon modifiée (mBJ)	16
I.6-5 Fonctionnelles Hybrides	17
I.7 Échantillonnage de la zone de Brillouin.	18

I.8 Méthode de calcul FP-LAPW.	19
I.8-1 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) ..	19
II. Le code Wien2k.	20
III. Le code BoltzTraP.	24
III.1 La théorie semi-classique de transport	24
III.2 Équation de Transport de Boltzmann	24
III.3 Approximation de temps de relaxation	25
III.4 Les coefficients de transports	26
Conclusion.	27
Chapitre II Généralités sur la Spintronique et DMS.	
I. L'électronique de spin	29
I.1. Les effets et applications de la spintronique	29
I.1.1 Spin LED.	29
I.1.2 Spin FET.	30
II. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)	30
II.1. Familles de semi-conducteurs magnétiques	31
II.1.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. .	31
II.1.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les	
cations.	32
II-2. Classification des comportements magnétiques.	32
II.2.1 Diamagnétisme	32
II.2.2 Paramagnétisme.	33
II.2.3 Antiferromagnétisme :	33
II.2.4 Ferromagnétisme :	33
II.2.5 Ferrimagnétisme :	33
III. Les couplages ferromagnétiques dans le cas DMS.	34
III.1 Le couplage Ruderman-Kittel-Yoshida (RKKY)	34
III.2 Le couplage Modèle de Zener.	35
III.3 Modèle de polarons magnétiques.	35
IV. Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques.	36
V. Étude bibliographique des composés.	38
V.1 Les caractéristiques cristallines de GaN.	38
V.2 Quelques caractéristiques du SnO.	39
V.3 État de l'art des composés demi-métalliques $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$	40

Conclusion.	42
Chapitre III : Les semi-conducteurs magnétiques dilués III-V à base de GaN : Études Des Propriétés Électroniques, Magnétiques, Optique et de Transport des Systèmes $Ga_{1-x}RE_xN$ avec $RE = (Eu, Sm, Pm)$ Et $x = 6,25\%$ et $x = 12,5\%$	
I. Structure cristalline des systèmes et méthode de calcul.	45
II. Propriétés électroniques et magnétiques du complexe GaN dopé par des RE.	45
II.1 Propriétés structurales, électroniques du GaN pure.	45
II.2 Propriétés électroniques et magnétiques pour GaN dopé avec terre rares(Eu, Sm,Pm)	47
II.2.1 Aperçu sur les terres rares.	47
II.2.2 Les constantes élastique et la stabilité thermodynamique des alliages	
$Ga_{1-x}RE_xN$ avec $RE = (Eu, Sm, Pm)$	47
II.2.3 Propriétés électroniques et magnétiques pour GaN dopé avec terre rare (Eu, Sm,Pm).	48
II.2.3.1 pour $Ga_{1-x}Sm_xN$ et $Ga_{1-x}Pm_xN$ avec $x = 6,25\%$ et $x = 12,5\%$	48
II.2.3.2 pour $Ga_{1-x}Eu_xN$ avec $x = 6,25\%$ et $x = 12,5\%$	50
II.2.4 La stabilité magnétique de GaN dopé avec terre rares (Eu, Sm, Pm).	52
II.2.5 Couplage spin orbite et l'approximation GGA+U sur le comportement électronique et magnétique des composés.	54
III. Propriétés optiques du complexe GaN dopé par des RE (Eu,Sm,Pm).	57
III.1 La partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique.	57
III.2 Le coefficient d'absorption et la réflectivité.	59
III.3 Le coefficient d'absorption dans la direction xx et zz et la transmittance.	60
III.4 Propriétés de transport du complexe GaN dopé par des RE.	61
III.4.1 Conductivité électrique.	61
III.4.2 Facteur de Puissance.	62
IV. Étude du semiconducteur magnétique dilué GaN dopé par double impuretés : $Ga_{1-2x}Gd_xSm_xN$	64
IV.1 Les propriétés structurales et la stabilité thermodynamique.	64
IV.2 Les propriétés électroniques et magnétiques.	66
IV.3 les propriétés optiques.	69
IV.3.1 Le coefficient d'absorption.	69
IV.3.2 La réflectivité et la transmittance.	70
IV.4 Les propriétés de transport.	71
Conclusion.	74

Articles.	75
Chapitre IV : Étude Des Propriétés Structurales, Électroniques, Élastiques, Magnétiques et Thermo-Électriques Des Doubles Perovskites Bi_2CrMO_6 (M=Zn, Ni)	
I. Propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques.	81
I.1 Optimisation des structures et positions de Wyckoff.	81
I.2 Les constantes élastique et la stabilité thermodynamique des doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$	82
II. Les propriétés électroniques et magnétiques des $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$	85
III. Les propriétés optiques.	88
III.1 L'indice de réfraction et l'énergie de perte	88
III.2 La réflectivité, la transmittance et le coefficient d'absorption.	90
IV. Propriétés de transport.	91
IV.1 La conductivité électrique.	92
IV.2 Le coefficient Seebeck.	93
IV.3 Le facteur de puissance.	94
IV.4 La chaleur spécifique électronique.	94
IV.5 Le facteur de mérite.	95
Conclusion	97
Article.	98
Chapitre V : Étude DFT de la nanostructure SnO 2D	
Introduction.	100
I. Étude des propriétés structurales et électronique de monofeuillet et massif de SnO.	101
I.1 Optimisation et la stabilité thermodynamique des Structures SnO massif et monocouche.	101
I.2 Structure de Bande et Densité d'états totaux et partiels des deux structures	103
II. Propriétés optiques.	105
II.1 Fonction diélectrique complexe (ϵ).	106
II.2 Indice de réfraction	107
II.3 Coefficient d'absorption (α).	108
II.4 Réflectivité et transmittance.	109
III. Propriétés thermoélectriques.	111
III.1 Conductivité électrique.	111
III.2 Coefficient Seebeck.	112
III.3 Facteur de puissance (PF) et figure de mérite (ZT)	113

Conclusion	114
Article.	115
Conclusion générale.	116
Références	118

Introduction

I.Contexte général

La science des matériaux est un domaine qui traite le développement, la caractérisation des matériaux, et la synthèse de nouveaux matériaux. Elle se concentre sur l'étude des caractéristiques les plus importantes des matériaux telles que : leurs propriétés mécaniques, chimiques, électriques, thermiques, optiques, et magnétiques, etc. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique, et la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique.

À cette échelle, des obstacles physiques fondamentaux apparaissent, il est nécessaire de prendre en compte la nature quantique des électrons. C'est pourquoi on essaie de trouver de nouveaux axes de recherche, pouvant surmonter l'électronique classique aux dimensions nanomatériaux. Parmi les alternatives intéressantes se trouve la spintronique qui utilise non seulement la charge mais le spin des électrons pour coder l'information.

Parallèlement aux progrès de l'électronique de spin dans les semi-conducteurs usuels, s'est donc engagée la recherche d'un matériau ferromagnétique à température de Curie bien supérieure à 300 K, à polarisation de spin élevée [1], et intégrable aux technologies semi-conductrices existantes.

La présence d'une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi, et le comportement demi-métallique sont des caractéristiques critiques intégrées dans les applications de spintronique. Les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (HMFM) sont très utiles dans une variété d'applications, y compris les jonctions tunnels [2], les capteurs magnétiques hautement efficaces [3], et les dispositifs magnétiques [4]. Dans chacun de ses canaux de spin, un complexe demi-métallique combine des caractéristiques mixtes de métal et de semi-conducteur. L'une des orientations des spins de l'électron est conductrice, tandis que les autres sont isolantes entraînant une polarisation de spin à 100 % au niveau de Fermi.

Les matériaux demi-métalliques sont particulièrement bien adaptés aux applications de manipulation de mémoire informatique, d'enregistrement magnétique, de mesure de source d'électrons à spin unique, et de capteurs magnétiques à haut rendement [5,6].

Cette famille de matériaux forme un groupe attrayant, et offrant une vaste gamme d'applications potentielles, surtout dans la spintronique qui est l'abréviation de Spin Transfer Électronique. Ce terme a été introduit en 1996 pour développer à la fois une mémoire vive magnétique non volatile (MRAM), et des capteurs magnétiques pour des applications bien ciblées [7]. Cependant, ce domaine de la technologie a réellement débuté avec la découverte de la magnétorésistance colossale (CMR) (ou géante (GMR)), et les effets multiferroïques dans ces matériaux [8].

Il est intéressant de voir quels sont les mécanismes de couplage à l'œuvre dans les DMS [9, 10]. Ainsi nous verrons dans quelle mesure ils peuvent ou ne peuvent pas s'appliquer aux cas des DMS (GaN dopé avec terre rares « Eu, Sm, Pm »).

De plus, les sous-couches 5s et 5p de terres rares étant saturées, elles écrantent les couches 4f des perturbations extérieures. Ainsi, les éléments terres rares ont des orbitales f partiellement remplies, et ont un moment magnétique total élevé.

Ces dernières années, un intérêt croissant pour la production de nouveaux matériaux bidimensionnels (2D), parallèlement au développement de la recherche en spintronique, est devenu une tendance croissante dans la nano-recherche. La découverte du graphène en 2004 par Geim et Novoselova [11], a révolutionné le monde technologique en raison de ses énormes propriétés telles que : les propriétés chimiques, et électroniques, ce qui le rend compatible dans diverses nouvelles applications [12,13]. Une autre caractéristique des matériaux 2D est que les bandes p et p* se connectent en un même point autour du niveau de Fermi, ce qui rend la structure à une bande interdite intéressante [14]. Cependant, l'inconvénient du graphène est la bande interdite égale 0eV, ce qui a limité ses applications en optoélectronique. Plusieurs façons existent afin de régler les bandes interdites, couramment les plus utilisées sont :

- ❖ La première méthode consiste à diminuer la dimension du matériau, offrant la possibilité d'ouvrir la bande interdite, ce qui peut être causé par le phénomène de confinement quantique rapporté dans les enquêtes expérimentales et théoriques [15,16].
- ❖ L'autre méthode consiste à utiliser l'effet de la contrainte [17].
- ❖ Finalement, la substitution du dopant dans la structure SnO, par exemple l'introduction du métal de transition dans SnO [18].

De plus, nous avons rencontré une plus grande famille de graphène comme des matériaux 2D tels que le silicène, le germanène, le h-BN, et des dichalcogénures tels que MoS_2 et SnS_2 [19-21]. Il est évident qu'en réduisant la dimension d'un matériau le phénomène de confinement quantique se produit. Cet effet implique que le matériau 2D offre un potentiel élevé, et des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles.

Parmi les matériaux 2D, les nanofeuilles de L'oxyde d'étain (II) (SnO), présentent une grande transparence, non toxicité et abondance dans la nature, ces caractéristiques indiquent la possibilité d'utiliser le SnO dans les cellules solaires, les fenêtres intelligentes et les dispositifs optoélectroniques [22].

II.Objectifs de la thèse

L'objectif principale de la thèse : premièrement étudier les propriétés optiques et de transport des matériaux demi-métalliques, tels que les doubles pérovskites Bi_2CrZnO_6 et Bi_2CrNiO_6 . Ainsi GaN dopé avec les terres rares RE (Eu, Sm, Pm). Deuxièmement savoir la différence entre les propriétés physiques dans le massif et monocouche du matériau bi-dimensionnel, afin de connaître l'impact de la réduction du nombre de couches (phénomène de confinement) sur les propriétés électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques.

Malgré les efforts de divers groupes de recherche scientifiques, le domaine du couplage de la spintronique avec l'optoélectronique reste presque intact.

Cette thèse présente une étude par modélisation et simulation des semi-conducteurs magnétiques dilués : GaN dopé avec terres rares, les doubles pérovskites Bi_2CrZnO_6 , Bi_2CrNiO_6 , et le matériau bidimensionnel SnO, en utilisant les méthodes de premiers principes dites « ab-initio » qui sont parmi les méthodes de simulation les plus accréditées. Le calcul était réalisé par la méthode des ondes planes linéairement augmentées sous un potentiel complet ((Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave « FP-LAPW »)) implémentée dans le code de calcul Wien2k. Ces méthodes ont démontré leur efficacité à donner des résultats précis, et fiables s'agissant de la simulation de la structure électronique et des propriétés magnétiques, optiques, et de transport de ces matériaux.

Ces composés ont fait l'objet d'une attention rigoureuse de la part des chercheurs en raison de ses applications dans deux domaines majeurs : la spintronique et l'optoélectronique.

Parmi les techniques qui nous permet de rendre GaN un matériau demi-métallique souhaitable pour la spintronique :

- Le dopage de GaN par des métaux de transition [23].
- Le dopage de GaN par des éléments terres rares [24].
- Créer des défauts de vacances pour GaN non dopé [25].

L'apport attendu de l'étude théorique de ces systèmes, menée dans cette thèse, se résume dans les points suivants :

- 🚦 La simulation de Bi_2CrZnO_6 , et Bi_2CrNiO_6 en vue de révéler l'intérêt des composés demi-métalliques ferromagnétiques dans le domaine de la spintronique, optique, et thermoélectrique.
- 🚦 Avec un choix convenable de la simple impureté, il est possible de réaliser des matériaux demi-métalliques ferromagnétiques à base de GaN : la polarisation en spin des porteurs est de 100% au niveau de Fermi. Ces matériaux sont souhaitables pour la fabrication des composantes spintroniques.

- ✚ L'étude des semi-conducteurs demi-métalliques ferromagnétiques, à base de GaN dopés avec terres rares RE (Eu, Sm, Pm), avec un pourcentage de 6,25% et 12,5%.
- ✚ Savoir les couplages proposés pour expliquer le ferromagnétisme.
- ✚ Étudier les propriétés électroniques, magnétiques, optiques, et de transports de l'alliage $Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$.
- ✚ Étudier les propriétés électroniques, magnétiques, optiques, et de transports du composé SnO bi-dimensionnelle dans le cas massif et monocouche.

III. Structure de la thèse

Dans le cadre de cette thèse :

Le premier chapitre : est consacré à des généralités sur la méthode ab- initio, qui sera utilisée pour étudier la structure électronique, les propriétés magnéto-optique, et de transport des composés étudiés. Il détaille les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation dans cette thèse seront décrites aussi.

Le deuxième chapitre : il est consacré au magnétisme, nous avons donné une vue générale théorique sur l'aspect magnétique des matériaux : les différentes phases magnétiques, et leurs définitions, puis nous avons abordés les différents couplages magnétiques d'échange, l'état de l'art théorique des composés étudiés et sa description seront présentés dans le chapitre 2.

Le troisième chapitre : une attention particulière est donnée au système $Ga_{1-x}RE_xN$ (RE=Eu, Sm, Pm avec $x = 0,0625$, et $x = 0.125$). Le moment total du système, les moments magnétiques locaux des impuretés, et leurs états d'oxydation sont également discutés. Cela nous donne une vision sur l'optimisation de la phase magnétique, et la nature des interactions magnétiques (le mécanisme qui contrôle le ferromagnétique). Les propriétés optiques et de transports seront discutés.

L'étude de l'alliage $Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$ en termes de stabilité mécanique, propriétés opto-électroniques, et de transports.

Le quatrième chapitre : est dédié à l'étude de l'optimisation structurale, connaître la stabilité thermodynamique, les propriétés électroniques, magnétiques, optiques et de transports des doubles pérovskites Bi_2CrZnO_6 , Bi_2CrNiO_6 , qui ont fait l'objet d'une publication international seront discutés également.

Le cinquième chapitre : aborde les matériaux bidimensionnels : qui font l'objet de plusieurs recherches. Deux types sont à souligner : les propriétés physiques des nanostructures SnO massif et celle de SnO monocouche.

CHAPITRE I

Concepts et Méthodes de Calcul

Concepts et Méthodes de calcul

Dans le but de l'interprétation des résultats expérimentaux, et la détermination des propriétés physiques, et chimiques pour des matériaux qu'aucune expériences n'a pu encore apporter d'informations, on s'est basé sur les méthodes ab-initio ou techniques de premiers principes. La mécanique quantique a été l'origine essentielle de ces méthodes, que l'on appelle aussi méthodes quantiques. La résolution de l'équation de Schrödinger approprié par suite d'approximations multiples, vise à prédire des propriétés physiques, et chimiques des matériaux, ceci sans introduire de paramètres ajustés à l'expérience. Parmi les méthodes ab-initio les plus utilisées : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet de réduire et de reformuler un problème quantique à N-corps en un problème basé uniquement sur la densité électronique, cela permet de prédire et rendre accessible aux propriétés physiques, et chimiques des matériaux. Parmi ces propriétés on trouve les structurales, les électroniques, les magnétiques, et les optiques tirées du code Wien2k, et les propriétés thermoélectriques adaptées par le code BoltzTrap qui fonctionnent à base de la description FP-LAPW.

I. Les Méthodes ab-initio

I.1 Équations de Schrödinger (Problème à N-corps)

Les matériaux sont des systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). Ainsi, afin de décrire leurs propriétés, et calculer l'énergie totale d'une telle particule en interaction est obtenue dans le cas général, par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires indépendants du temps [26] :

$$H\psi = E\psi$$

Où H , est l'hamiltonien du système multi-électrons, E son énergie totale, et ψ sa fonction d'onde. Généralement, l'opérateur hamiltonien décrit la somme de toutes les contributions cinétiques et les interactions coulombiennes. Il s'écrit :

$$H = T_{\text{él}} + T_{\text{noy}} + V_{\text{él-él}} + V_{\text{noy-noy}} + V_{\text{noy-él}}$$

Avec $T_{\text{él}}$ et T_{noy} représentent les opérateurs d'énergies cinétiques des électrons, et des noyaux constituant le système, $V_{\text{noy-él}}$ est le potentiel d'interaction coulombienne noyau-électron qui est stabilisante, $V_{\text{él-él}}$ est le potentiel d'interaction coulombienne entre électrons, $V_{\text{noy-noy}}$ est le potentiel d'interaction coulombienne entre noyaux qui sont répulsives. Ces quantités peuvent s'écrire :

$$H = - \sum_j \frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m_j} - \sum_j \frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2M_j} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|R_i - r_j|}$$

Avec e : la charge de l'électron, m : la masse de l'électron, M : masse de noyau, (r, R) : définissent les positions des électrons et des noyaux respectivement, Z : sont les nombres atomiques des noyaux et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ et h la constante de Planck.

L'hamiltonien défini précédemment est très complexe, pour surmonter la résolution d'un problème à N corps causé par l'équation de Schrödinger, il faut envisager différentes approximations pour contourner ce problème, parmi elles celle de Born-Oppenheimer.

I.2 Approximation de Born – Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est basée sur le pilier que les électrons sont en mouvement plus rapide que les noyaux, du fait que la masse des électrons est faible par rapport à la masse des noyaux de l'ordre de 2000 fois, à cet égard on peut considérer que les noyaux sont fixes. Ceci permet de négliger le terme de l'énergie cinétique des noyaux d'une part, et rendre constante l'interaction noyau-noyau. i.e :

$$\begin{cases} T_{noy} = 0 \\ V_{noy-noy} = V_{ext} = \text{constante} \end{cases}$$

Ce qui désigne que les propriétés des matériaux sont caractérisées par la vibration des électrons, donc l'équation de Schrödinger devient relative aux électrons :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e$$

Où H_{el} est l'hamiltonien électronique donné par :

$$H = T_{ele} + V_{ele-ele} + V_{noy-ele} + V_{ext}.$$

L'énergie totale est appelée l'énergie de Born-Oppenheimer du système, elle est égale à la somme de l'énergie électronique et de l'énergie potentielle externe.

I.3 Approximation de Hartree

Au niveau entre atomes, Hartree a considéré que les électrons sont en mouvement indépendamment les uns des autres. Le Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i$$

Avec H_i est le Hamiltonien mono-électronique. Dans cette approximation la fonction d'onde électronique est un produit de fonctions d'onde mono-électronique s'écrit :

$$\psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \dots \varphi_N(x_N)|$$

L'inconvénient majeur de cette approximation : c'est qu'elle ne prend pas en compte les interactions entre les électrons et des états de spin, cette approximation est basée sur l'hypothèse que l'électron est libre.

I.4 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de « Hartree- Fock » est basée sur la considération de la polarisation en spin (principe d'exclusion de Pauli), pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cette approximation est assurée en changeant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater qui fait apparaître le principe d'exclusion de Pauli.

I.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT (density functional theory) est basée sur la proposition visant à remplacer la fonction d'onde multiélectronique très complexe par la densité électronique, fonction plus simple $\rho(r)$. C'est à dire passer d'un problème de fonction d'onde à N corps à celui de densité électronique, qu'elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et sur les spins de tous les électrons [27-30].

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1 \dots \dots \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2 \dots \dots dr_N$$

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est fondée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [27].

I.5-1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn ont donné l'équation de Schrödinger en fonction de la densité électronique, ce théorème s'applique pour tout système de particules en interactions dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ où l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

Le formalisme de base de la DFT repose sur deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn.

1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn :

« Pour un système d'électrons en interaction, la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ c'est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque ».

Ceci montre que l'énergie totale d'un système à plusieurs électrons est régie par la densité électronique, ce qui permet d'écrire :

$$E(\rho(r)) = V_{ext}(\rho(r)) + T_{ele}(\rho(r)) + V_{ele-ele}(\rho(r)) = V_{ext}(\rho(r)) + F_{HK}(\rho(r))$$

Avec $V_{ext}(\rho(r)) = \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r$ c'est le potentiel extérieur qui est une fonctionnelle de la densité électronique, et $F_{HK}(\rho(r)) = T_{ele}(\rho(r)) + V_{ele-ele}(\rho(r))$ désigne la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, $T_{ele}(\rho(r))$ c'est l'énergie cinétique, $V_{ele-ele}(\rho(r))$ représente l'interaction électron-électron.

2^{ème} théorème de Hohenberg et Kohn :

« L'énergie minimale d'un système quelconque est obtenue à partir de la densité électronique de l'état fondamentale $\rho_0(r)$ [31] ».

On peut traduire ceci par : $E_{min}(\rho) = E(\rho_0)$

Cette approche est utilisable si la densité électronique est à l'état fondamental, c'est-à-dire le calcul de l'énergie est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

I.5-2 Les équations de Kohn et Sham

L'approche de Kohn et Sham [32] réduit le problème de "N électrons" à des équations mono-électroniques. Cette approximation réalise une correspondance exacte entre la densité électronique de l'énergie de l'état fondamental pour un système constitué de fermions non interactifs placés sous l'action d'un potentiel effectif, et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans le système fictif.

L'équation de Kohn et Sham est similaire à celle de Schrödinger s'écrit :

$$H\varphi_i = E_i\varphi_i$$

L'Hamiltonien de ce système a la forme suivante :

$$H = -\frac{\hbar}{2m}\Delta + V_{KS}(r)$$

L'approche de Kohn et Sham est basée sur trois équations :

- La première équation de Kohn-Sham donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$V_{KS} = V_{eff} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)$$

Avec $V_{ext}(r)$ c'est l'interaction coulombien électron-noyaux.

Et $V_H(r) = \int \frac{\rho(r,r')}{|r-r'|} d^3r'$ représente l'interaction coulombien entre les électrons décrite à travers leur densité de charge.

$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$ C'est l'interaction d'échange et de corrélation.

- La deuxième équation de Kohn-Sham sert à utiliser V_{KS} dans N équation de Schrödinger mono-électroniques pour obtenir $\varphi_i(r)$, elle s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar}{2m}\Delta + V_{KS}(r)\right)\varphi_i(r) = E_i\varphi_i \quad i = 1, 2, \dots, N$$

- La troisième équation de Kohn-Sham permet d'accéder à la densité électronique à partir des N fonctions mono-électroniques $\varphi_i(r)$:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$$

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend de la précision de l'énergie d'échange, et de corrélation dont l'expression analytique est inconnue.

I.5-3 Résolution des équations de Kohn-Sham (KS)

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham, revient à les résoudre aux valeurs propres de KS, à partir de laquelle nous obtenons les orbitales de KS $\varphi_i(r)$. Ces orbitales sont décrites par l'expression suivante :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r})$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base. C_{ij} : Les coefficients de développement

Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut déterminer alors les coefficients C_{ij} , pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

Pour un solide, les équations (KS) doivent être résolues pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin ce qui permet de simplifier les calculs. Si le nombre de k dans la zone de Brillouin est élevé le calcul des propriétés physique sera précis.

Le cycle auto-cohérent SCF de résolution des équations de KS commence à partir d'une certaine densité initiale ρ_{in} à partir de laquelle nous calculons $V_{eff}(r)$. Si la densité ou l'énergie ne converge pas, on mélange les densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} à l'aide de l'équation suivante :

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

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Ce cycle auto-cohérent est schématisé dans la figure 1.

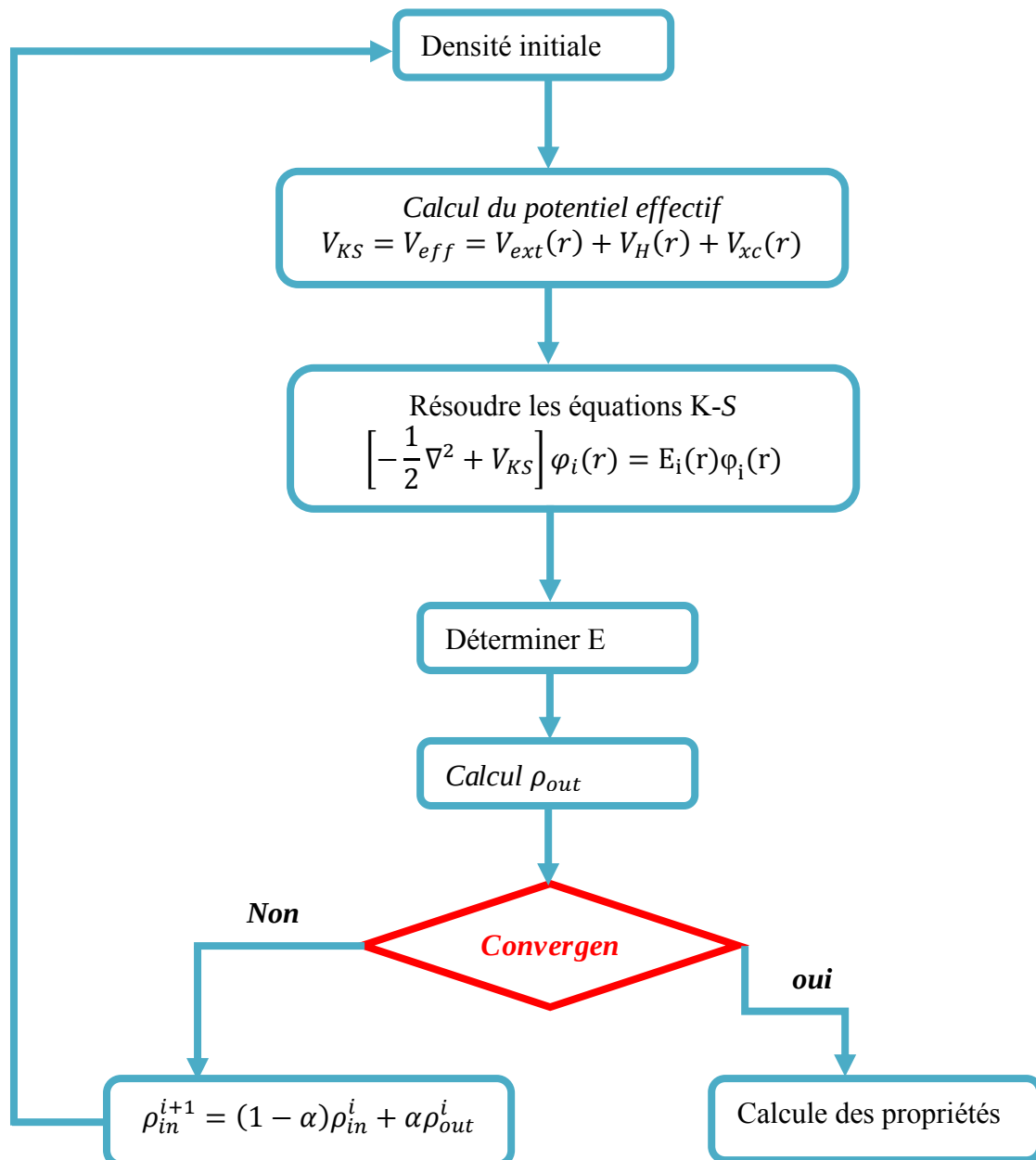


Figure 1 : Diagramme de la résolution des équations de Kohn-sham.

I.5-4 L'énergie d'échange corrélation

Dans l'approximation du Kohn et Sham, le passage d'une fonction d'onde réelle multi-particules à des fonctions d'onde fictives mono-particules, induit une perte d'information sur les propriétés d'échange, et de corrélation du gaz électronique. De ce fait le potentiel d'échange-corrélation, c'est un outil puissant de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser cette perte d'information.

Les différentes interactions possibles entre les électrons peuvent être regroupées sous trois catégories :

- L'effet d'échange, exclu la charge de l'électron, ce qui conduit à l'antisymétrie de la fonction d'onde.
- L'effet de la corrélation de coulomb, qui est causé par la charge de l'électron. Elle correspond à la répulsion des électrons. Elle est indépendante du spin.
- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électronique sont formulées en termes de particules indépendantes qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

I.6 Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation

I.6-1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) comme son nom l'indique que, les effets d'échange–corrélation sont caractérisés par un caractère local. C'est-à-dire que la densité électronique dépend localement en un point r , et faiblement dépendant des variations de la densité autour de ce point r . Donc elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$:

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

Avec $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme, elle représente la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C$$

Par prise en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, la LDA doit être étendue à l'approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA= Local Spin Density Approximation).

Cette méthode sous-estime également le gap dans les matériaux, les énergies de cohésion sont systématiquement surestimées. Ces erreurs l'ont rendue très réputée, et ont donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer, celles-ci proviennent du modèle de gaz d'électrons homogène. Pour introduire l'inhomogénéité de la densité électronique, on recourt à une deuxième approximation qui prend en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

I.6-2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) est une approximation semi-locale, qui prend en compte d'une manière plus générale la fonction de la densité $\rho(r)$ et son gradient $\nabla\rho(r)$. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant l'énergie d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

L'approximation GGA apporte une amélioration par rapport à la LDA, pour les énergies totales, les énergies de cohésion. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles, ainsi elle ne décrit pas d'une façon précise les bandes d ou f pour les systèmes à fortes corrélations, d'où la nécessité de chercher une autre approximation tel que le mbj et fonctionnelle hybride.

I.6-3 Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U)

L'approximation DFT+U, qui rassemble la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard $\hat{H}_{Hubbard}$ [33-34], l'hamiltonien de la simple version de DFT+U proposée par Dudarev et al [35] s'écrit :

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

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

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément, mais par leur différence ($U_{eff} = U - J$). Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U, terme d'Hubbard.

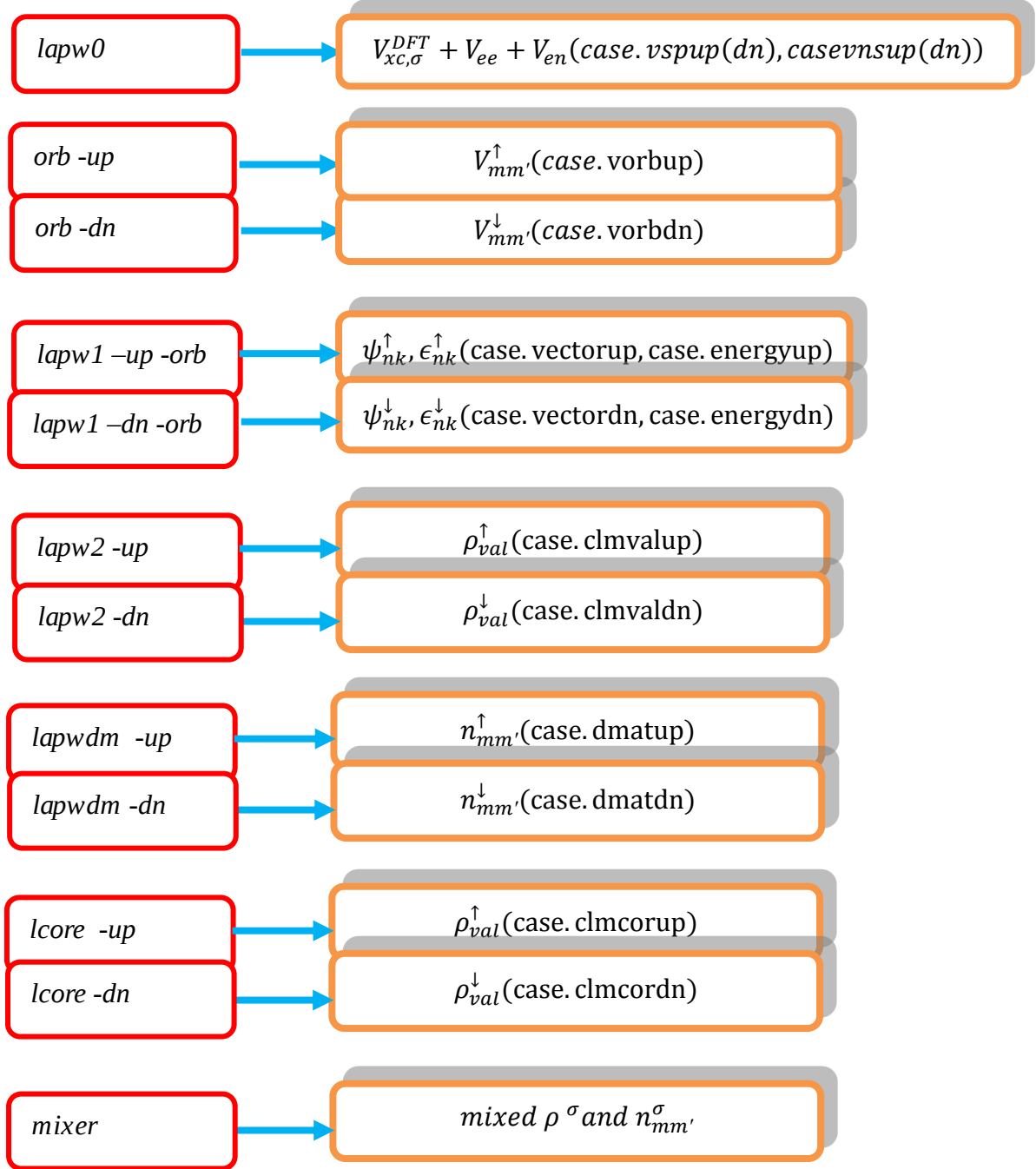


Figure2: SCF cycle pour DFT+U dans Wien2k

I.6-4 L'approximation de Becke-Jonshon modifiée (mBJ)

Une nouvelle version du potentiel d'échange qui estime des résultats proches de ceux trouvés expérimentalement, c'est la fonctionnelle de Tran et Blaha [36] notée (mBJ) qui est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [37]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha s'écrit sous la forme suivante :

$$v_{x\sigma}^{MBJ}(r) = cv_{x\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) * \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

Où $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i\sigma}|^2$ la densité électronique. $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i\sigma}^* \nabla \Psi_{i\sigma}|^2$, la densité d'énergie cinétique et $v_{x\sigma}^{BR}(r)$ est l'énergie potentielle d'échange de Becke et Roussel (BR).

L'efficacité de cette approche réside dans ces résultats, qui sont précises par rapport aux autres approximations précédentes (à cause de leur grande auto-cohérence), ainsi l'apparition du paramètre c qui s'écrit sous la forme :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2}$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

I.6-5 Les Fonctionnelles Hybrides

La fonctionnelle hybride c'est une sommation combinée de la fonctionnelle d'échange exacte Hartree-Fock avec les fonctionnelles d'échange et corrélation LDA ou GGA, c'est à dire combinent les avantages des deux approches. Ce qui donne la résolution du problème et précision de calcul.

Deux fonctionnelles hybrides généralement les plus utilisées actuellement sont : les fonctionnelles PBE0 [38], et HSE [39-40]. La fonctionnelle hybride PBE0 peut être exprimée selon l'équation :

$$E_{XC}^{PBE0} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_X^{PBE} + E_C^{PBE}$$

Avec E_{XC}^{PBE0} : L'échange et corrélation de la fonctionnelle PBE0

E_X^{PBE} : L'échange de la fonctionnelle PBE

E_C^{PBE} : La corrélation de la fonctionnelle PBE

E_X^{HF} : L'échange de Hartree Fock.

a : un coefficient de mélange obtenu à partir de la théorie de perturbation [41-42]

La nouvelle fonctionnelle hybride connue comme Heyd Scuseria et Ernzerhof (HSE) [39] peut être écrit :

$$E_{XC}^{HSE} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE}$$

Où :

$E_X^{HF,SR}$: Courte portée d'échange de HF.

$E_X^{PBE,SR}, E_X^{PBE,LR}$: courte portée et longue portée de PBE.

E_C^{PBE} : la partie corrélation de PBE.

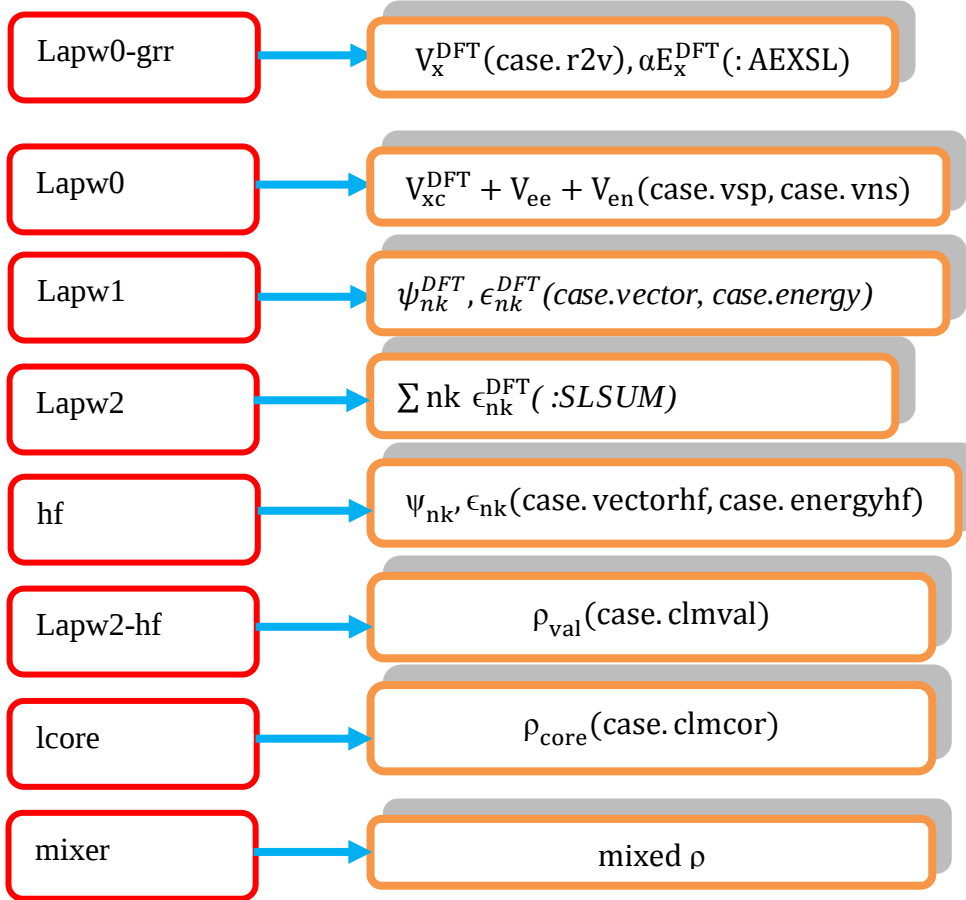


Figure3: SCF cycle pour full hybrid functionals dans Wien2k

I.7 L'échantillonnage de la zone de Brillouin

L'échantillonnage de la zone de Brillouin est primordial, toutefois plus l'échantillonnage est grand plus le calcul sera plus précis.

Dans le but de calculer l'énergie totale du système, la technique consiste à intégrer la zone de Brillouin (ZB), c'est-à-dire intégrant la somme des énergies des bandes de chaque point $\vec{k}$:

$$E = \sum_i \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int E_{i,k} g_i(\vec{k}) d\vec{k}.$$

Différentes méthodes ont été proposées pour pratiquer l'intégration dans la zone de Brillouin, comme les méthodes de Chadi et Cohen [43], de Joannopoulos et Cohen [44]. La méthode la plus utilisée est celle de Monkhorst et Pack [45], car elle donnera une grille de point K uniforme. Pratiquement on doit faire une étude de convergence du paramètre physique en question par rapport aux k-points.

I.8 La méthode de calcul FP-LAPW

I.8-1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode APW (augmented plane wave) fait introduire « Muffin-tin », pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin » [46]. Selon cette approximation le système se divise en deux régions.

La première région décrit les sphères centrées sur chaque atome, la deuxième région correspond à l'espace entre ces sphères dit l'espace interstitiel.

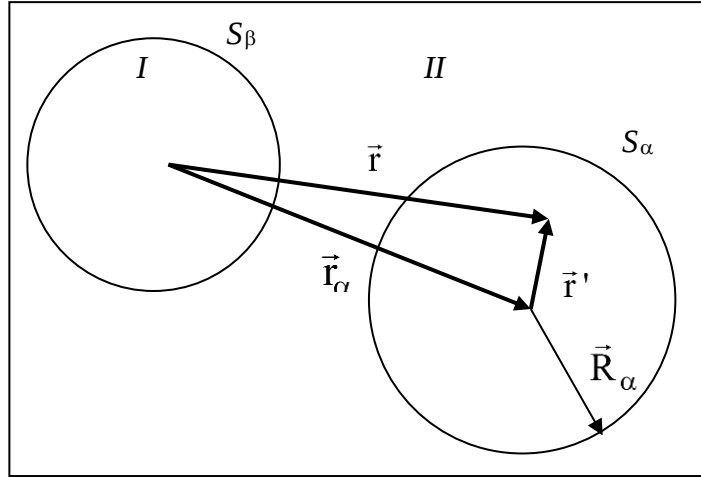


Figure4: Division de la cellule unité en région muffin tin (S) et région interstitielles (I)

Ces deux régions sont définies par une fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r, E) Y_m^l(r) & r < R_{MT} \end{cases}$$

Avec :

Ω : Le volume de la maille élémentaire

U_l : La solution radiale de l'équation de Schrödinger pour l'atome libre à l'énergie E.

Y_m^l : Les harmoniques sphériques.

$A_{l,m}$: les coefficients des harmoniques sphériques.

C_G : Les coefficients du développement en ondes planes

K : Le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),

G : Le vecteur de l'espace réciproque.

L'inconvénient de cette méthode, c'est qu'on doit chercher la fonction d'onde pour chaque valeur E de l'énergie, ce qui rend le temps de calcul très long. Afin de surmonter ce problème, Andersen a développé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [47], qui

est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [48-49].

La définition finale de LAPW sera la suivante :

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

Les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Parmi les méthodes tout électron, la méthode FP-LAPW (full potential -LAPW) (la méthode linéaire des ondes planes augmentées) : c'est une méthode adéquate dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continuées par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et se développe sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \sum_{l,m} V_G e^{ikr} & r > R_{MT} \\ \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases}$$

Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. La méthode FP-LAPW est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, afin d'étudier les propriétés physiques de nos composés pure et dopé par simple et double impuretés.

II. Le code Wien2k

Dans cette partie nous allons présenter la méthodologie pour une étude théorique des systèmes. Cette présentation concerne le déroulement du calcul du code Wien2k.

Basé sur la méthode FP-LAPW qui a été implémenté dans le code Wien2k, afin de résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Ce code a été développé par Blaha, Schwarz et Luitz [50], il a permis de traiter avec succès la physique de la matière condensée, ainsi que dans la chimie quantique sur les solides périodiques.

Les différents programmes indépendants que comprend le code Wien2k sont liés par le C-SHELL SCRIPT, L'organigramme de la figure 5 présente la procédure de calcul du code wien2k qui se déroule en trois étapes :

❖ **L'initialisation :**

Après la phase de préparation du fichier structure case.struct, on construit la configuration géométrie telles que les opérations de symétrie, densité de départ, ainsi le nombre des points K dans toute la zone irréductible de Brillouin. Toutes ces opérations sont générées à l'aide des différents programmes d'initialisation inclus dans le code Wien2k qui sont:

NN : est un sous-programme qui calcule les distances entre plus proches voisins (d'habitude pris égale à 2), facilitant le choix de rayon atomique de la sphère.

SGROUP : détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier case.struct, et rend en sortie le fichier case.struct-sgroup.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques, et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, à cette étape on choisit le potentiel d'échange-corrélation (LSDA ou GGA...), l'énergie cut-off est prise est égale $-6,0$ Ry.

DSTART : calcul la densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

KGEN : envisager la maille k dans la zone de Brillouin.

SYMMETRY : produit les opérations de symétrie du groupe spatial, et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

❖ **Calcul auto cohérent :**

Une fois les calculs d'initialisation sont achevés, le cycle SCF « Self Consistent Field » est lancé et itéré jusqu'à ce qu'il atteigne un état cohérent. Pour les systèmes simples la commande utilisé « run_lapw », et pour les systèmes à spin polarisé la commande utilisée est « runsp_lapw ». Les étapes suivies dans les calculs :

LAPW0 : génère le potentiel qui est utilisé dans le calcul de la densité d'électrons totale comme input.

LAPW1 : est un sous-programme qui calcule les valeurs propres des énergies, ainsi que les vecteurs propres (résolution les équations de Kohn-Sham).

LAPW2 : il détermine le niveau de Fermi qui sépare les états occupés et ceux vides, ainsi que la densité de valence à partir de vecteurs propres.

LCORE : calcule les états de coeur et les densités, en ne gardant que la partie sphérique du potentiel.

MIXER : mélange les densités initiales (input) et finales (output), et vérifie le critère de convergence.

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, il est possible d'accéder aux propriétés de l'état fondamental (densité de charge, structure de bandes, propriétés thermodynamique, propriétés thermoélectrique...etc). Ceci grâce à un programme "paquet" qui se lance avec des étapes consécutives [51]. L'organigramme du programme Wien2k avec ces principales étapes de calcul sont illustrées sur l'organigramme de la figure ci-dessous.

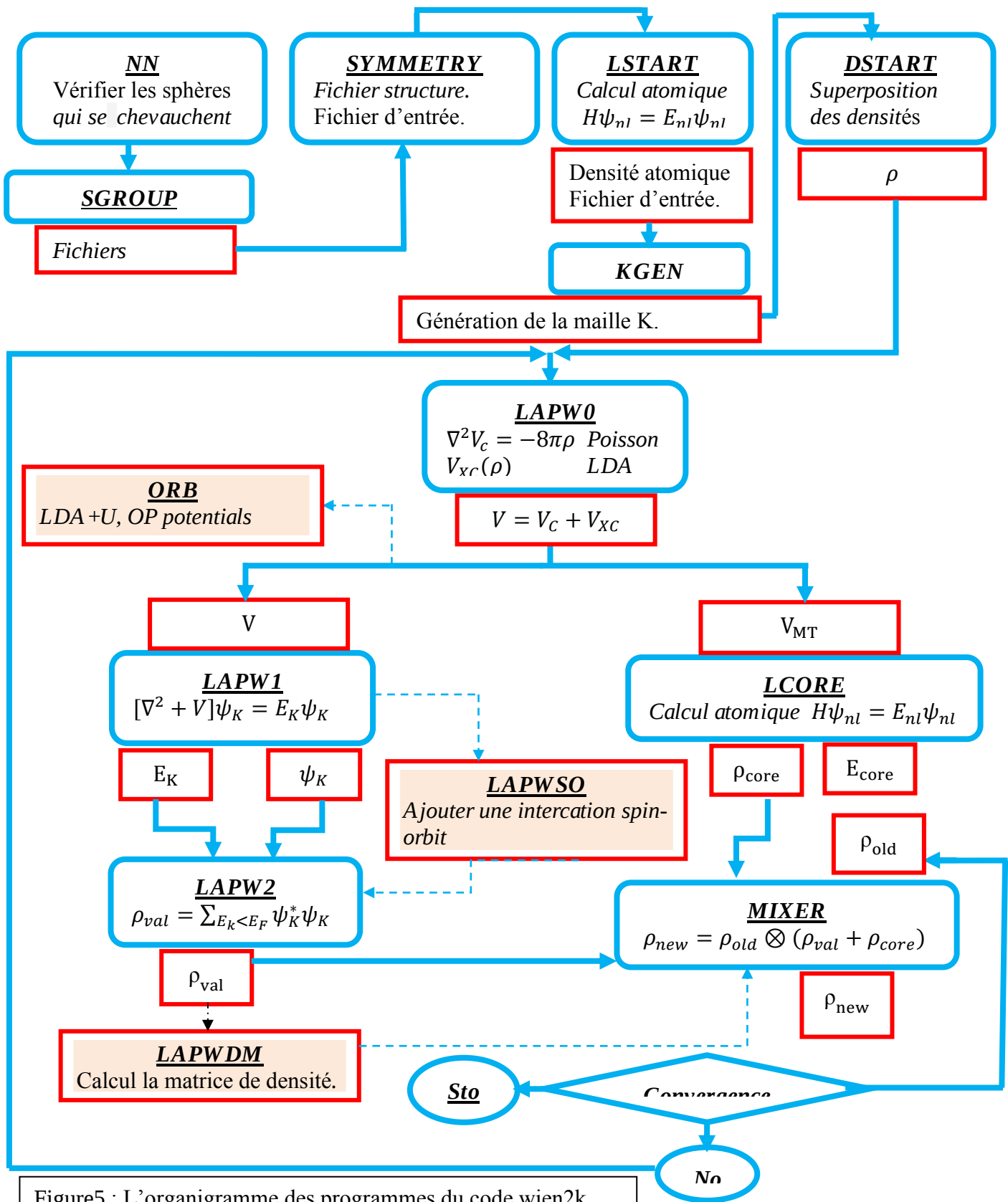


Figure5 : L'organigramme des programmes du code wien2k.

III. Le code BoltzTraP

Boltzmann Transport Properties (BoltzTraP) est un programme de calcul des coefficients de transport semi-classiques. Il est basé sur une interpolation de Fourier lissée des bandes. Le code utilise un maillage d'énergies de bande et est interfacé avec le programme Wien2k [52].

III.1 La théorie semi-classique de transport

Le domaine de la thermoélectricité (TE), est une solution possible aux principaux défis auxquels le monde est actuellement confronté dans le domaine de l'énergie, ainsi aux problèmes énergétiques.

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique présent dans certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. C'est-à-dire offrant la propriété particulière de convertir la chaleur en électricité, et vice-versa.

Pour décrire le transport d'électrons lorsqu'un matériau thermoélectrique est exposé à une variation de température, il est nécessaire tout d'abord de connaître la théorie de base, qui s'appelle théorie semi-classique de transport, cette théorie est basée sur la solution de l'équation de transport de Boltzmann déterminée par la fonction de distribution.

Cette fonction de distribution est donnée par la fonction de Fermi, où les électrons sont dans leurs états d'équilibre. Toutefois, si les états sont hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , elle sera caractérisée par $f(r, k, t)$.

III.2 L'équation de Transport de Boltzmann

La thermoélectricité permet de transformer la chaleur en électricité, basé sur l'équation de transport de Boltzmann [53,54]. L'équation de transport semi-classique est une méthode théorique pour procéder à une telle étude des propriétés de transport des matériaux.

Cette équation caractérise la modification de l'état des particules provoquée par différentes actions :

- Les collisions : Le mouvement des électrons provoque l'entrée ou la sortie des porteurs de tout élément de volume autour de r .
- L'influence des forces externes.
- La diffusion : à cause des processus de diffusion, les électrons passeront d'un état k à un autre.

Ainsi l'équation a été développée pour décrire la fonction de distribution en présence ces différentes actions, il s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial}{\partial r} f \cdot v(k) + \frac{\partial}{\partial k} f \cdot \frac{F}{\hbar} + \frac{\partial}{\partial t} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collision}} \quad (\alpha)$$

Où :

$\frac{\partial}{\partial r} f \cdot v(k)$: représente la diffusion à travers un élément de volume d^3r autour du point r dans l'espace de phase dû à un gradient $\frac{\partial}{\partial r} f$.

$\frac{\partial}{\partial k} f \cdot \frac{F}{\hbar}$: représente la diffusion à travers un élément de volume d^3r autour du point k dans l'espace de phase dû à un gradient $\frac{\partial}{\partial k} f$.

$\frac{\partial}{\partial t} f$: représente le gradient de concentration.

$(\frac{\partial f}{\partial t})_{collision}$: est le terme de collision et rend compte de la diffusion des électrons à partir d'un point k .

Ces équations semi-classiques décrivent la trajectoire d'un électron dans l'espace de la quantité de mouvement (r, k) .

A l'absence de diffusion des électrons, les collisions ne sont pas introduites, l'équation précédente est nulle, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial r} f \cdot v(k) + \frac{\partial}{\partial k} f \cdot \frac{F}{\hbar} + \frac{\partial}{\partial t} f = 0$$

III.3 L'approximation de temps de relaxation

Les termes de collisions peuvent être simplifiés si nous considérons que les électrons avant les collisions autour de k ont la distribution $f(k)$, de la manière suivante :

$$(\frac{\partial f}{\partial t})_{collision} \approx -\frac{f(k) - f_0(k)}{\tau(k)} \quad (\beta)$$

Où $f(k)$ et $f_0(k)$ sont, respectivement, la fonction de distribution hors équilibre et d'équilibre.

Ce qui donne l'équation de Boltzmann sous cette forme :

$$\frac{\partial}{\partial r} f \cdot v(k) + \frac{\partial}{\partial k} f \cdot \frac{F}{\hbar} + \frac{\partial}{\partial t} f = -\frac{\delta f}{\tau(k)}$$

Le terme de collision du côté droit a été approximé par un temps de diffusion [55]. Suggère que les collisions ont la tendance à rétablir l'équilibre, en équilibrant l'effet des termes de dérive.

Maintenant, nous étudions la solution de l'état stationnaire quand il n'y a pas de dépendance.

D'après les équations (α) , (β) nous écrivons l'équation de Boltzmann, sous la forme :

$$\frac{e}{\hbar} (E + v \times B) \cdot \frac{\partial}{\partial k} f(k) \approx -\frac{f(k) - f_0(k)}{\tau} = (\frac{\partial f(k)}{\partial t})_{collision}$$

$$\frac{e}{\hbar} (E) \cdot \frac{\partial}{\partial k} f(k) = -\frac{f(k) - f_0(k)}{\tau}$$

$$f(k) = f_0(k) + \frac{e}{\hbar} \tau(k) (E) \cdot \frac{\partial}{\partial k} f(k)$$

Et parce que nous nous intéressons à l'équation linéaire on trouve :

$$f(k) = f_0(k) + \frac{e}{\hbar} \tau(k)(E) \cdot \frac{\partial}{\partial k} f_0(k)$$

$$f(k) \cong f_0(k + \frac{e}{\hbar} \tau(k)E)$$

Les coefficients de transport seront calculés en utilisant le code BoltzTraP [27], qui va résoudre l'équation de transport semi-classique de Boltzmann, sous l'approximation du temps de relaxation constant. Pour arriver à cette fin de transports, on va utiliser la structure électronique provenant de l'approche Ab-initio, par l'utilisation de la théorie DFT dans la théorie du transport de Boltzmann.

III.4 Les coefficients de transports

Les fichiers de sortie TRACE et CONDTENS sont lus par BoltzTraP_Tools. Par conséquent, il sera possible de tracer les quantités suivantes :

Quantité	Symbole	Unité
Le Coefficient Seebeck	S	$\frac{V}{K}$
La Conductivité électrique (σ)	Sigma	$\frac{1}{(\Omega \cdot cm \cdot s)}$
Le Facteur de puissance ($S^2\sigma$)	PF	$\frac{W}{(K^2 \cdot cm \cdot s)}$
La Conductivité thermique (k^0)	Kappa	$\frac{W}{(m \cdot K \cdot s)}$
Le Coefficient Hall (R_H)	R_H	$\frac{m^3}{C}$
Pauli magnétique (χ)	Chi	$\frac{m^3}{mol}$
La Chaleur électronique spécifique (c)	C	$\frac{J}{(mol \cdot K)}$

Tableau 1 : Les coefficients thermo-électriques.

Conclusion

Dans le but de calculer les propriétés électroniques, magnétiques, optiques, et de transports. Notre étude s'est basée sur la théorie de la DFT, et la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) que nous avons utilisées à cette fin. Ainsi le code BoltzTrap est axé sur la méthode FP-LAPW, ce code est implémenté dans l'interface wien2k.

Différentes approximations ont été utilisée, à savoir les théorèmes d'Hohenberg et Kohn, l'approche de Kohn-Sham, les approximations LDA, GGA, les fonctions hybrides, et le potentiel TB-mBJ. Servant à déterminer les énergies d'échange et de corrélation, ainsi que les propriétés physiques des matériaux.

Parmi toutes ces approximations nous avons choisi la plus adaptée, et efficace pour expliquer les résultats expérimentaux.

Dans ce qui suit on va analyser et présenter les résultats obtenus pour les matériaux GaN et SnO, et deux doubles pérovskites Bi_2CrZnO_6 Bi_2CrNiO_6 et avec ces codes, et leur interprétation.

CHAPITRE II

Généralités sur la Spintronique et

DMS

SPINTRONIQUE ET DMS

I.L'électronique de spin

La spintronique ou électronique de spin propose d'utiliser non seulement la charge mais aussi le spin de l'électron pour coder l'information.

L'un des objectifs principaux de l'électronique de spin : c'est la combinaison des propriétés électroniques, et optiques des semi-conducteurs, avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique. Ce qui donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. Pour la réalisation de nouveaux dispositifs intégrés, le spin et la charge sont tous les deux pris en compte.

I.1 Les effets et applications de la spintronique

La spintronique est une nouvelle technologie émergente permettant de nombreuses applications dans le domaine du stockage des données ; elle s'est développée après la découverte de la Magnétorésistance Géante (GMR) en 1988[56], et elle est aujourd'hui, en pleine expansion. Ses applications les plus directes se situent dans les domaines de la micro, et nano électronique ; les dispositifs les plus représentatifs sont : l'utilisation de la GMR à la lecture des disques durs, les vannes de spin, et les jonctions tunnel magnétiques (JTM) [57]. La spintronique a permis de donner naissance à plusieurs applications, allant des disques durs des ordinateurs aux mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM), tout en passant par des composants plus futuristes actuellement développés en laboratoire : tel que le transistor de spin, la spin-LED ou la logique magnétique reprogrammable [58] ; elle a ainsi participé pleinement à la miniaturisation accrue de la micro-électronique.

On donnera un aperçu des applications possibles qui sont la Spin LED, et la Spin FET. Ces exemples de dispositifs nous permettront de souligner l'importance des DMS dans la réalisation de composants de l'électronique de spin.

I.1.1 Spin LED

L'un des exemples d'injection, et de détection de spin est la Spin LED : constituée d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui injecte des porteurs polarisés en spin dans un puits quantique. La recombinaison radiative de ces porteurs induit l'émission de lumière polarisée circulairement. L'injecteur de spin peut être réalisé en semi-conducteur magnétique dilué. La figure 1 montre le schéma d'un tel dispositif [59].

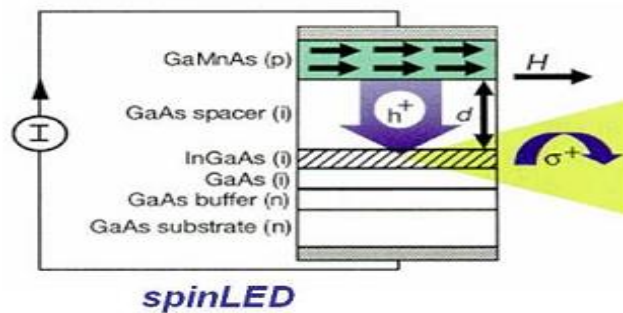


Fig. 1 – Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode), Réf. [59]

I.1.2 SpinFET

La première proposition de l'intégration de semi-conducteurs dans la spintronique est la réalisation d'un transistor de spin à effet de champ (SpinFET : Spin Field Effect Transistor), comme décrit par Datta et Das [60]. Nécessite d'injecter des porteurs de charge spin-polarisés dans des nano-structures semi-conductrices (figure 2). Ce dispositif est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique de moments magnétiques parallèles, séparés par un canal constitué d'une hétéro-structure semi-conductrice, formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel. La source (injecteur de spin) injecte des électrons spin-polarisés dans le canal vers le drain (détecteur de spin). Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba. Cet effet rend ce dispositif particulièrement intéressant.

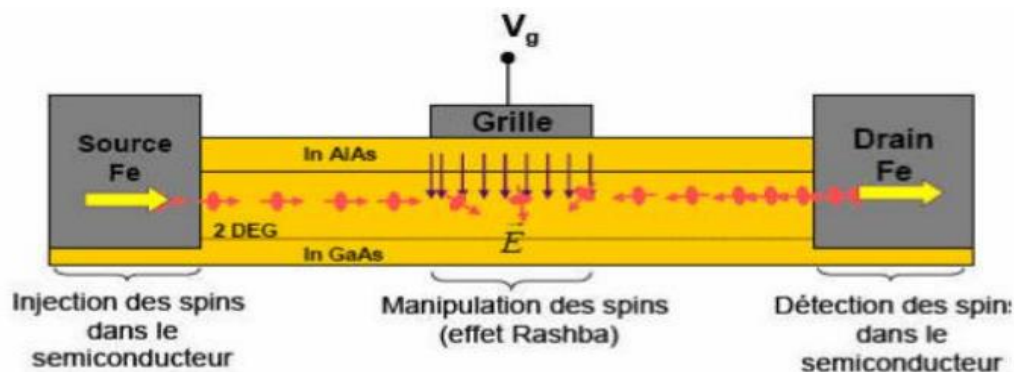


Fig. 2 – Représentation schématisée du Spin FET (Spin Field Effect Transistor), Réf. [60].

II. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

La combinaison des atomes du semi-conducteur et celles portant un moment magnétique, mène aux semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). C'est cette découverte qui a fait naître l'espoir de voir émerger des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin.

Une autre voie prometteuse dans le même but d'avoir de nouveaux matériaux combinant à la fois les propriétés semi-conductrices et ferromagnétisme, consiste à doper avec un faible

pourcentage d'ions magnétiques dans des semi-conducteurs hôtes, ce qui donne naissance à un dispositif de fonctionnalités optiques, électroniques, et magnétiques.

II.1. Familles de semi-conducteurs magnétiques

Les semi-conducteurs ont acquis une importance considérable dans notre société. Ils sont à la base de tous les composants électroniques, et optoélectroniques qui entrent dans les dispositifs informatiques. Les semi-conducteurs magnétiques peuvent être divisés en deux familles distinctes :

- Les semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.
- Les semi-conducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont repartis d'une manière aléatoire.

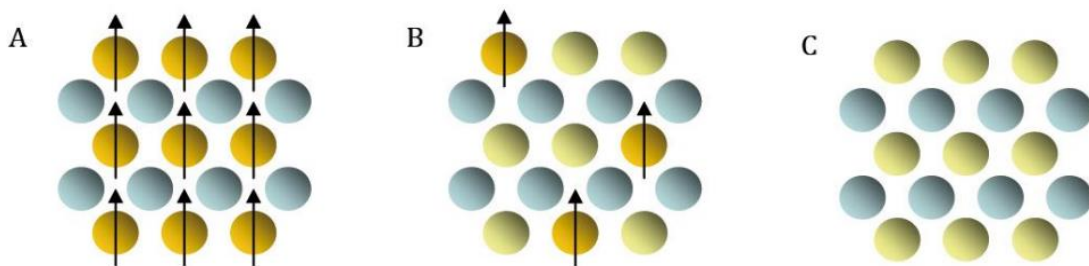


Figure .3 : Représentation Schématique (A) d'un semi-conducteur magnétique, (B) d'un semi-conducteur magnétique dilué, (C) d'un semi-conducteur non magnétique [61].

(A) : est un semi-conducteur magnétique dans lequel un élément magnétique est présent de manière périodique dans le réseau cristalline.

(B) : est un semi-conducteur magnétique dilué, ou un élément magnétique est distribué aléatoirement dans la matrice semi-conductrice.

(C) : est un semi-conducteur non magnétique ne contient pas d'élément magnétique.

II.1.1 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique.

Pour aboutir à cette catégorie de semi-conducteurs on fait introduire une quantité d'éléments magnétiques (métaux de transitions ou terres rares), où les éléments magnétiques s'ordonnent sur un réseau périodique, formant un réseau cristallin bien défini avec les atomes de la matrice hôte (Fig.3.A). La différence entre les éléments magnétiques de métaux de transitions, et celles de terres rares, c'est que cette dernière offre la possibilité d'avoir un large moment magnétique.

II.1.2 Semi-conducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les Cations.

En fonction de la matrice semi-conductrice hôte, nous distinguerons plusieurs types de DMS (diluted magnetic semiconductors) (Fig. 3.B) :

- Le type III-V comme GaMnAs et le InMnAs.
- Le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn.
- Le type IV-VI par exemple $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$.
- Le type II-VI comme le CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).
- Les semi-conducteurs à large bande interdite par exemple le GaN, TiO_2 .

Dans cette partie, nous étudions les différents types d'interactions magnétiques qui peuvent être importants, et qui permettent aux moments magnétiques dans un solide de communiquer entre eux, et potentiellement de créer l'ordre à longue portée. Les interactions entre ions magnétiques sont de deux catégories : interaction magnétique entre dipôles magnétiques, et interaction d'échanges électrostatiques entre électrons de deux ions voisins.

II.2 Classification des comportements magnétiques

Pour comprendre les mécanismes d'interactions magnétiques, nous présenterons dans ce qui suit une brève description des propriétés magnétiques des matériaux, et les classes de matériaux magnétiques qui sont définies par rapport à leur réponse au champ magnétique interne. On évoquera ensuite très brièvement les contributions magnétiques aux autres propriétés physiques, et les interactions d'échange, ce qui permet d'introduire la notion de phénomènes de couplage. Les principaux types de comportements magnétiques sont les suivants :

Diamagnétisme

Paramagnétisme

Antiferromagnétisme

Ferromagnétisme

Ferrimagnétisme

II.2.1 Le Diamagnétisme :

Dans un matériau diamagnétique : les atomes n'ont pas de moment magnétique car la configuration électronique ne laisse apparaître que des doublets ou des orbitales vides. Sous l'influence d'un champ appliqué (H), les électrons en rotation précèdent, et ce mouvement qui est un type de courant électrique, produit une aimantation (M) dans la direction opposée à celle

du champ appliqué. La valeur de la susceptibilité est négative, pratiquement indépendante du champ et de la température.

II.2.2 Le Paramagnétisme :

Les substances paramagnétiques sont composées d'atomes porteurs de moments magnétiques dus à la présence d'électrons non appariés (célibataires) dans leur configuration électronique, et où ces moments magnétiques sont orientés aléatoirement dans toutes les directions à cause de l'agitation thermique. À une température supérieure à la température de transition de phase, l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'interaction magnétique qui tend à structurer l'arrangement des moments magnétiques. La valeur de la susceptibilité est positive, faible, et elle décroît lorsque la température augmente.

II.2.3 L'Antiferromagnétisme :

Un simple antiferromagnétique peut être vu comme deux sous-réseaux magnétiques (A et B). Dans l'état magnétiquement ordonné, les moments atomiques sont couplés parallèlement dans chacun des deux sous-réseaux. Deux moments magnétiques atomiques appartenant à des sous-réseaux différents, ont une orientation antiparallèle.

Étant donné que les moments des deux sous-réseaux ont la même valeur, et qu'ils sont orientés dans des directions opposées.

II.2.4 Ferromagnétisme :

Un corps ferromagnétique possède une aimantation spontanée, c'est à dire que la résultante de ses moments magnétiques n'est pas nulle. Des interactions dites d'échange positives favorisent dans une substance ferromagnétique le parallélisme, et l'alignement des moments magnétiques d'atomes voisins (figure.4)

II.2.5 Ferrimagnétisme :

Ce type de magnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les moments magnétiques d'une substance sont antiparallèles mais entre deux spins différents, le moment magnétique total est différent de zéro ($M > 0$), la valeur de la susceptibilité est positive mais plus faible. Dans ce cas la substance est appelée ferrimagnétique : les spins voisins sont opposés mais n'ont pas la même intensité, ce qui entraîne une aimantation macroscopique résultante non nulle. Le ferrimagnétisme n'est observé que dans les composés qui ont des structures cristallines plus complexes que les éléments purs. Au sein de ces matériaux, les interactions d'échanges conduisent à l'alignement parallèle des atomes dans certains des sites cristallins et à l'alignement antiparallèle dans d'autres.

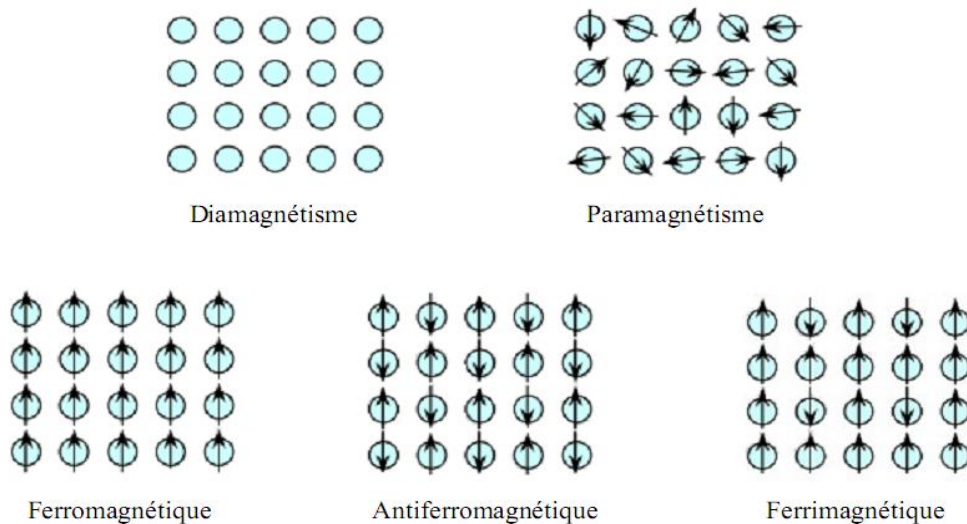


Figure 4 : Les différents types de comportement magnétique.

III. Les couplages ferromagnétiques dans le cas DMS.

III.1 Le couplage Ruderman-Kittel-Yoshida (RKKY)

Le mécanisme RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida) entre les moments magnétiques, est basée sur le couplage d'échange entre un ion magnétique, et les électrons de la bande de conduction [62]. Ce type d'interaction nécessite la présence de porteurs de charges libres (électrons itinérants ou trou).

Un spin d'électron f (ou d) interagit avec un électron de conduction. Ce dernier interagit avec un autre spin d'électron f (ou d), créant ainsi une corrélation d'énergie entre les deux spins.

En effet, l'interaction RKKY a été introduite pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares, car l'orbitale qui porte le moment magnétique est une orbitale non complètement pleine, c'est-à-dire le ferromagnétisme est expliqué par un couplage d'échange entre les électrons de conduction et le moment localisé porté par les orbitales 4f des terres rares.

Dans ce modèle le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique (figure 5).

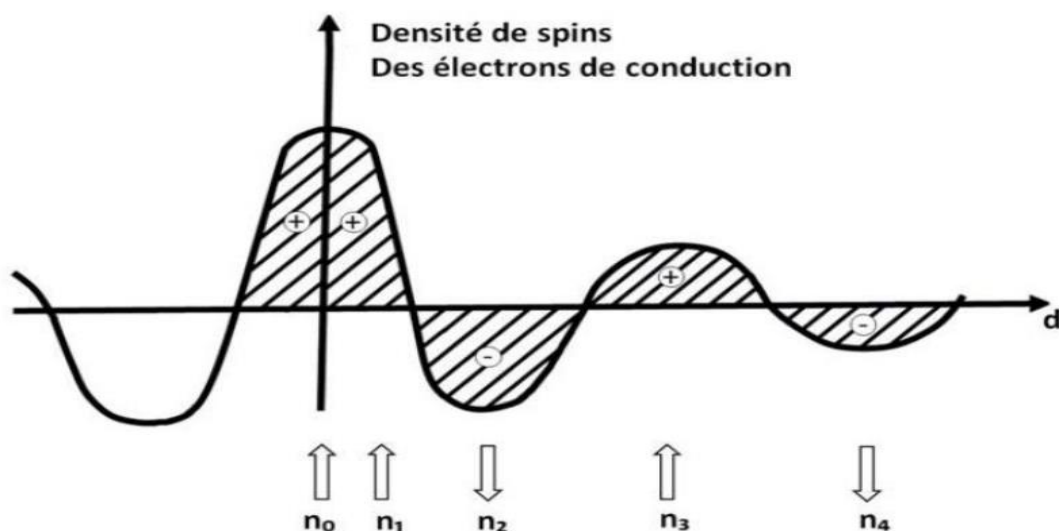


Figure 5 : Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . $\uparrow$ et $\downarrow$ représentent l'orientation des moments magnétiques.

III.2 Le couplage Modèle de Zener.

Le modèle de Zener est un mécanisme pour expliquer l'origine du ferromagnétisme dans les composés. Il est basé sur la supposition que la polarisation des spins localisés a pour origine, un "spin splitting" des bandes, et que le couplage d'échange entre les porteurs et les spins localisés induit une phase ferromagnétique [63].

Ce modèle est parfaitement adapté aux semi-conducteurs III–V, où la distance moyenne entre porteurs (les trous) est plus grande que la distance moyenne entre atomes de manganèse, c'est-à-dire lorsque la concentration de Mn est supérieure à celle des porteurs, c'est le mécanisme sur lequel à base Dietl et al [64], pour expliquer le ferromagnétisme observé notamment dans les composés III-V dopés Mn.

La différence entre l'interaction RKKY et Zener : c'est que cette dernière tient compte des interactions spin-orbite, et porteurs-porteurs. Donc, le modèle de Zener est alors adapté pour décrire les propriétés magnétiques des semi-conducteurs ferromagnétiques [65-66].

Pour expliquer bien le ferromagnétisme le modèle de Dietl [65] a introduit l'importance de charges libres, c'est-à-dire la concentration des porteurs. Lorsque la densité de trous est élevée, ces derniers sont délocalisés, et le ferromagnétisme peut être décrit par le modèle de Zener. Cependant, lorsque les trous restent localisés (faibles densités de trous), le ferromagnétisme est induit par la formation de polarons magnétiques.

III.3 Modèle de polarons magnétiques.

Le ferromagnétisme dans les DMS, peut aussi être expliqué par le concept de polarons magnétiques liés (BMP : Bond Magnetic Polarons).

Dans des systèmes où la concentration de trous est très faible comparativement à la densité d'ions magnétiques, les trous restent localisés autour des ions, et le modèle de Zener n'est plus adapté, ainsi le modèle de Dietl et al qui nécessite la présence de porteurs de charges libres de type p.

Dans ces systèmes, un polaron magnétique est formé d'un trou localisé, et d'un grand nombre d'impuretés magnétiques autour de ce trou (Fig. 6).

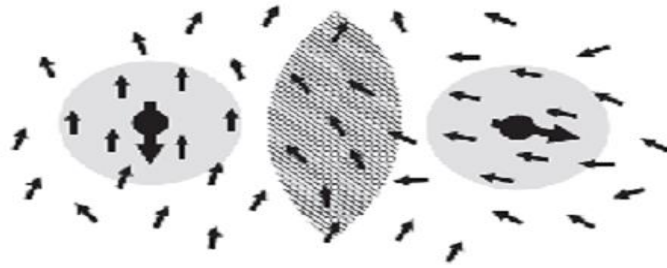


Fig 6 : Interaction de deux polarons magnétiques où les petites flèches indiquent les impuretés magnétiques et les grandes les trous localisés [67].

Les matériaux DMS sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin, nous citons quelques avantages majeurs des DMS :

- ✓ L'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante.
- ✓ Forte efficacité dans la polarisation, et l'injection de spins.

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

Parmi les possibilités offertes par ces matériaux, citons aussi l'obtention de très longs temps de vie de spin, la conversion d'effets optiques en effets électroniques et réciproquement, ainsi la modification de propriétés magnétiques des composants spintroniques par des champs électriques.

IV. Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques

Le concept de matériau demi-métallique ferromagnétique a été proposé en 1983 par de Groot et al [68]. En effet, dans un matériau demi-métallique ferromagnétique seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (up ou down) sont métalliques, tandis que, ceux de l'autre orientation présentent un comportement semi-conducteur ou isolant. Permettant ainsi une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que les électrons de spin-up, ou les électrons de spin-down, mais pas les deux à la fois (figure.7(a-c)).

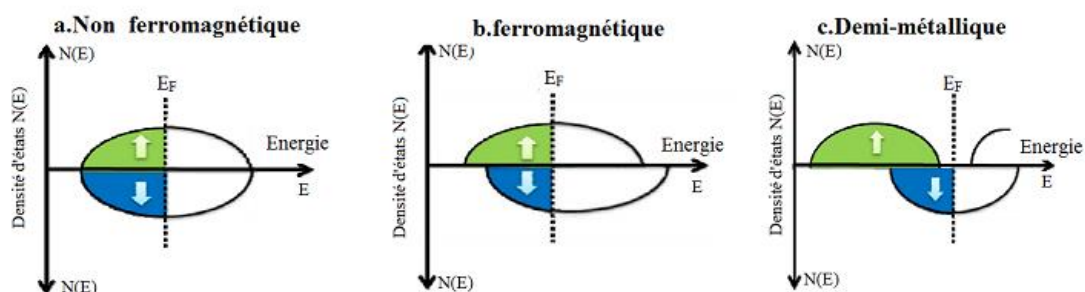


Figure 7 : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin pour : a. un métal non ferromagnétique, b. un matériau ferromagnétique, et c. un matériau demi-métallique.

Dans les matériaux ferromagnétiques les ions magnétiques produisent des polarisations en spin des transporteurs, qui donne lieu à la variation de la densité des états de spin-up, et spin-down au niveau de Fermi, cette polarisation (P) peut être définie comme suit :

$$P = \frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{N_{\downarrow} + N_{\uparrow}} \times 100$$

Où $N_{\uparrow}$ et $N_{\downarrow}$ représentent les densités d'états des électrons polarisés dans les deux directions de spin opposées.

Une solution pour avoir une polarisation plus importante, et par conséquent une magnéto-résistance élevée : est d'utiliser des matériaux magnétiques à un caractère demi-métallique, pour lesquels le niveau de Fermi passe au cœur d'une bande d'énergie dans l'une des directions de spin, et passe par un gap d'énergie dans l'autre direction. Il n'y a alors qu'une seule population de spin au niveau de Fermi, donnant ainsi une polarisation de 100 %.

IV.1 Quelques exemples de demi-métaux

Structure	Matériau	P à 5K	M_S ($\mu_B/u.f$)	$T_C(k)$	Références
Rutile AO_2	CrO_2	96%	2	390	[69]
Spinnelle AB_2O_4	Fe_3O_4		4	840	[70]
Heuslers A_2MnB	Co_2MnSi	89%	5	985	[71]
Half Heuslers AMnB	NiMnSb		4	730	[72]
Manganites $ABMnO_3$	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$	95%		340	[73]
SC magnétiques dilués	(Ga, Mn)As	85%		110	[74]
Double pérovskite	Sr_2FeMoO_6	85%	4	415	[75]

Tableau 1. Quelques exemples de demi-métaux.

Dans ce rapport de thèse, nous avons choisi d'étudier les DMS, pour des raisons citées précédemment, nous avons choisi le semi-conducteur connu GaN, les matériaux demi-métalliques à base de double pérovskites Bi_2CrZnO_6 et Bi_2CrNiO_6 , ainsi que les matériaux bi-dimensionnelle SnO. Cette étape consiste à donner l'état d'art de chaque composé. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter, quelques travaux sur ces systèmes.

V.Étude bibliographique des composés

V.1 Les caractéristiques cristallines de GaN

Le nitrure de gallium (GaN), est un semi-conducteur à large bande interdite (3,4 eV) utilisé en optoélectronique, et dans les dispositifs de grande puissance ou de haute fréquence. C'est un composé binaire (groupe III/groupe V) qui possède une semiconductivité intrinsèque. Il est peu sensible aux rayonnements ionisants (comme tous les autres nitrures du groupe III), ce qui fait de lui un matériau approprié pour les panneaux solaires des satellites. Du point de vue cristallographique, le nitrure de gallium se présente essentiellement sous trois structures cristallines (poly types) différentes : wurtzite (α , h-GaN), zinc blende (β , c-GaN), et NaCl (Rocksalt).

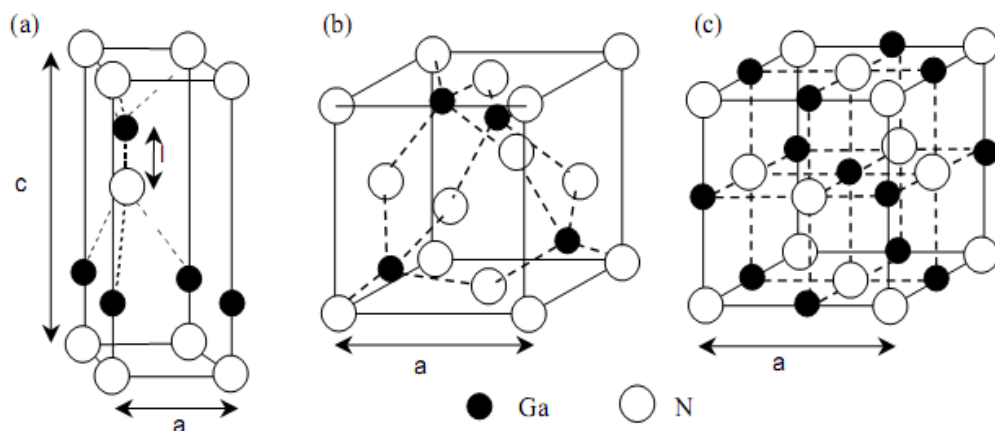


Figure 8. Les différentes structures de GaN : de type (a) wurtzite, (b) blende, et (c) NaCl [76].

Phase	Paramètres de maille en (Å)			Groupe de symétrie [77]	Les références
Wurtzite	a	c	u	$P6_3mc$ (C_{6v})	[76]
	3.189	5.185	0.377		
Zinc blende	a = 4,511			$F4_3m(Td)$	[78]
Rocksalt	a = 3,895			Fm3m	[79]

Tableau .2 Les paramètres de maille en (Å) de différentes structures de GaN.

Les nitrures cristallisant selon la structure cubique (ou zinc blende) n'ont pas connu le même développement que la structure wurtzite. Ce retard est dû à la métastabilité de la phase cubique du GaN (Celle de type wurtzite est la plus stable thermodynamiquement), rendant difficile l'obtention d'un matériau de bonne qualité sans inclusion d'une phase hexagonale. Notons aussi

que la réalisation des diodes électroluminescentes, et des diodes laser, à base de GaN würtzite a plus attiré l'attention vers le type de structure hexagonale.

Cette structure qui présente des empilements hexagonaux compacts enchevêtrés de gallium d'azote, est l'objet de notre étude.

La maille élémentaire comprend deux côtés a et b égaux séparés par un angle de 120° (Fig 8). L'axe c est perpendiculaire sur le plan formé par les axes a et b. La structure Wurtzite peut être générée à partir d'une maille primitive hexagonale simple, avec un motif à 4 atomes, deux de chaque espèce dont les coordonnées sont : N : $(0\ 0\ \frac{3}{8})$, $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{7}{8})$ et Ga : $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2})$.

Du point de vue d'application, le GaN est particulièrement intéressant, car il est transparent à la lumière visible, panneaux solaires des satellites.

La combinaison de propriétés optiques, et magnétiques des éléments terres rares utilisés comme éléments dopants, lui confère des propriétés magnéto-optiques intéressantes.

V.2 Quelques caractéristiques du SnO

Masse Molaire (g/mol)	81,38
Température de fusion(°C)	1 080
Groupe d'espace	<i>P4/nmm</i> (n° 129)
Masse Volumique (g/cm^{-3})	6,45

Tableau3. Quelques caractéristiques du SnO massif.

Le SnO est cristallisé sous une structure de litharge tétragonale (*P4/nmm*, S.G. 129, Z = 2). Les atomes d'oxygène, et les atomes de Sn placés à la position de Wyckoff des sites 2a et 2c, respectivement [80].

Les oxydes d'étain (SnO et SnO₂), sont des matériaux candidats appropriés pour le traitement, et les applications de couches minces. Les films de ces oxydes sont devenus de premier plan en raison de leurs applications potentielles dans les cellules solaires [81], réflecteurs de chaleur pour vitrage avancé dans les applications solaires [82,83], et comme divers capteurs de gaz [84-87].

Récemment, les monoxydes d'étain (SnO) ont attiré plus d'attention, pour les applications de dispositifs électroniques, et optoélectroniques en raison de leur large bande interdite optique, et leur transparence utile, ainsi que de l'abondance, et de la nature non toxique de l'étain [88].

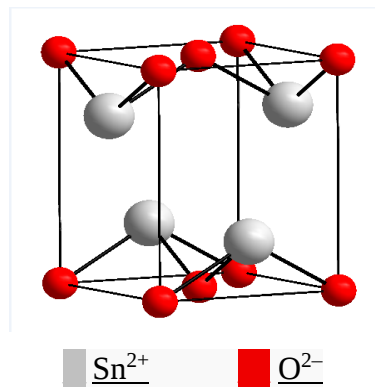


Figure .9. Structure cristalline de l'oxyde d'étain (SnO)

V.3 État de l'art des composés demi-métalliques Bi_2CrZnO_6 et Bi_2CrNiO_6

La réalisation de dispositifs présentant des magnétorésistances élevées, dans un large domaine de température fait souvent appel à des matériaux présentant une forte polarisation en spin, qui peut atteindre 100 %. Dans cette catégorie, on trouve les demi-métaux, qui sont des matériaux magnétiques, dont la bande de conduction est totalement polarisée en spin en dessous de leur température de Curie.

Ce type de matériaux a attiré une attention considérable des chercheurs, à cause de trois caractéristiques qui sont :

- (i) 100% de polarisation de spin au niveau de Fermi (E_F).
- (ii) Quantification du moment magnétique.
- (iii) Zéro susceptibilité au spin, ce qui en fait un matériau efficace dans les applications de la spintronique.

Notre choix est porté sur les matériaux double pérovskites, en raison de leurs propriétés fascinantes, faciles à préparer, et à leurs faibles coûts.

Notre intérêt pour ces matériaux a émergé en raison de leurs applications attendues, dans divers domaines d'application telle que : l'application de haute technologie, en particulier dans l'électronique de spin. Parmi ces matériaux on trouve Bi_2CrZnO_6 et Bi_2CrNiO_6 .

Les doubles pérovskites Bi_2CrZnO_6 et Bi_2CrNiO_6 cristallisent dans la phase tétragonale (groupe spatial I_4/mmm). Les structures cristallines d'équilibre de ces doubles pérovskites sont représentées sur la figure 10, pour ces deux structures, le tableau 4 montre les emplacements occupés de Wyckoff.

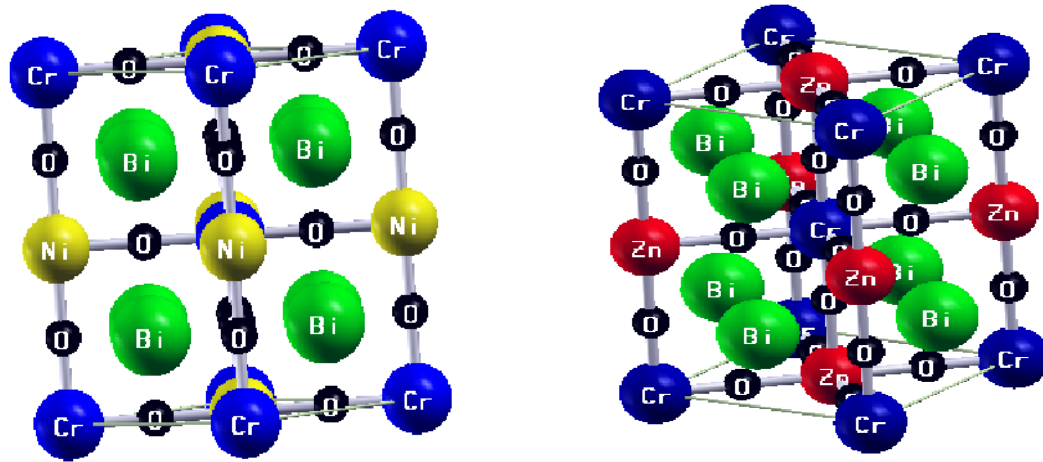


Figure.10 : structure cristalline des doubles pérovskites dans la phase tétragonale $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b).

Wyckoff positions.	$\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$					$\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$				
	Bi	Cr	Zn	O ₁	O ₂	Bi	Cr	Ni	O ₁	O ₂
x	0	0	0	0	0.258	0	0	0	0	0.252
y	0.5	0	0	0	0.258	0.5	0	0	0	0.252
z	0.75	0	0.5	0.241	0.5	0.75	0	0.5	0.247	0.5

Tableau 4 : les Positions de Wyckoff des deux doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b).

Néanmoins, peu d'études fondamentales ont été menées afin de comprendre les propriétés électroniques, et physiques particulières de ces matériaux. Notamment en ce qui concerne les phénomènes de transport, la dynamique des porteurs libres, et la corrélation de ces propriétés électriques avec les propriétés structurales et optiques.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la spintronique est un axe très récent, qui porte sur l'exploitation de l'état de spin de l'électron en plus de sa charge. Une étude théorique profonde sur les matériaux utilisés a été faite, pour voir ces propriétés physiques, et ses applications.

Nos systèmes d'études sont GaN, SnO, doubles pérovskites Bi_2CrZnO_6 et Bi_2CrNiO_6 une présentation générale, et un état d'art de chaque matériau a été donné dans la partie précédente. Le chapitre suivant en se contentera de présentera les différents résultats pour ces composés d'étude.

CHAPITRE III

Études Des Propriétés

Magnétiques, Optiques, et de Transports Thermoelectrique
Des Systèmes $Ga_{1-x}RE_xN$

Introduction

Le nitrure de gallium (GaN) c'est un composé binaire (groupe III/groupe V), à une large bande interdite directe de 3,4 eV [89]. Les avantages de ces semi-conducteurs à bande interdite directe c'est que : de la bande de valence à la bande de conduction les électrons se déplacent rapidement.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués jouent un rôle essentiel. Ils ont suscité un vif intérêt pour leurs applications dans les dispositifs de la spintronique [90]. Le caractère de ces matériaux est demi-métallique ferromagnétique [91].

À cet égard pour les obtenir à partir du cristal de GaN, il existe généralement plusieurs façons:

- Le dopage des semi-conducteurs avec des métaux de transition magnétiques [92].
- Créer des défauts de vacances pour GaN non dopé [93].
- Le dopage de GaN par des éléments de terres rares [94].

Notamment le dopage de certains métaux de transition (TM-3d) dans des DMS, donne un faible moment magnétique total par atome. En effet, les électrons de la couche 3d sont extérieurs, et délocalisés de sorte que le moment orbital est souvent nul. Le dopage aux terres rares, est un moyen très efficace puisque les éléments RE se distinguent par des orbitales 4f partiellement remplies, portant par un moment magnétique élevé par rapport aux autres métaux. Ces composés sont censés avoir une grande température de Curie (T_C), et montrent une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi (E_F).

Malgré les efforts réalisés par plusieurs groupes de recherche, le domaine du couplage spintronique avec l'optoélectronique est presque intact. Sur la base de GaN plusieurs travaux de recherche sont en cours pour améliorer l'efficacité des matériaux.

Il existe rarement une étude théorique et expérimentale sur ce sujet, ou plus précisément, la réalisation de cellules solaires à base de semi-conducteurs ferromagnétiques dilués, qui peuvent être un matériau clé pour la future technologie des cellules solaires. Compte tenu de leurs diverses utilisations dans différentes applications parmi lesquelles : la spintronique, et l'optoélectronique qui sont une priorité.

Par conséquent, il serait intéressant d'étudier les structures électroniques, les propriétés magnétiques, optiques, et de transport de ces systèmes (GaN : RE) en détail, et voir les mécanismes d'échange existants dans ce type de systèmes.

Nous avons étudié le dopage GaN avec (RE=Eu, Sm, Pm), en utilisant GGA, TB-mBJ, SOC (couplage spin-orbite), et GGA + U, avec un pourcentage d'éléments $x = 6,25\%$, et $12,5\%$. Ce qui nous a donné des résultats remarquables en termes : d'électroniques, magnétiques (demi-

$Ga_{1-x}RE_xN$.

métal ferromagnétique), optiques (haute transmittance), et électriques (conductivité électrique et facteur de puissance).

I. Structure cristalline des systèmes et méthode de calcul.

A l'aide du formalisme (FP-LAPW) implémenté dans le code Wien2k, et les approches GGA-PBE, TB-mBJ, SOC (couplage spin orbite), et GGA + U, nous avons choisi GaN dopé avec les éléments suivants $Ga_{1-x}RE_xN$ (RE = Eu, Sm, Pm) $x = 6.25\%$ et $x = 12.5\%$. Nous utilisons un paramètre $R_{MT} \times K_{max} = 7$, pour la taille de la matrice, avec K_{max} est l'onde plane de coupure, R_{MT} est le rayon muffin-tin centré sur les sphères atomiques. Les calculs self-consistent converge lorsque l'énergie totale, et la densité de charge atteignent la valeur $10^{-6} Ry$. Nous avons créé une super-cellule en répétant la maille élémentaire $2 \times 2 \times 2$ qui génère 32 atomes (Ga-16 et N-16). Nous avons dopé par des éléments lourds comme Pm, Sm, et Eu en substituant un ion RE dans la position Ga, pour avoir le pourcentage 6,25%, et remplaçant deux atomes de Ga de la super-cellule pour obtenir 12,5%. Les structures dopées sont représentées sur la figure I.1 (a-c) avec vue de dessus et de côté.

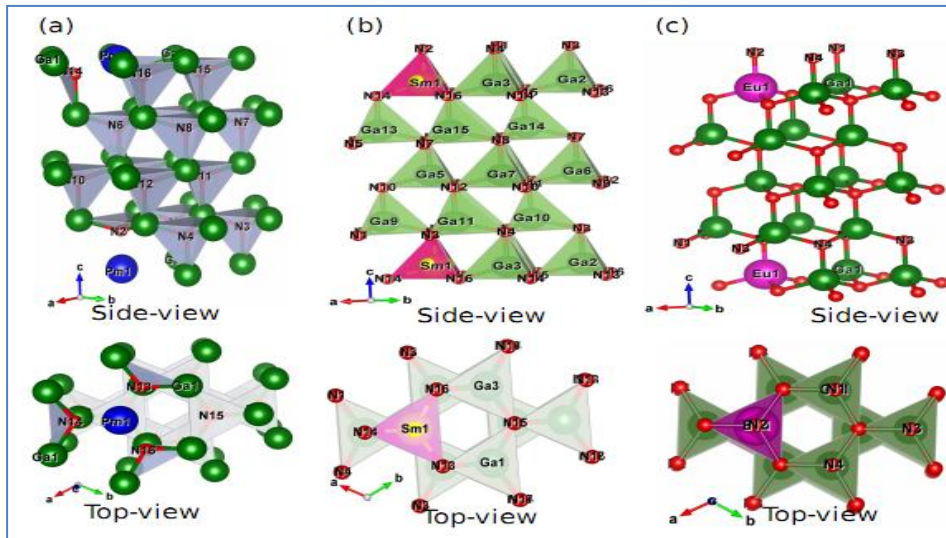


Figure 1: Structure cristalline Wurtzite de $Ga_{1-x}RE_xN$: (a) RE = Pm, (b) RE = Sm, et (c) RE = Eu (vue de dessus et de côté).

II. Propriétés électronique et magnétique du complexe GaN dopé par des RE.**II.1 propriétés structurales, électroniques du GaN pure.**

Les paramètres de maille ont été calculés par la minimisation des énergies totales obtenues pour différents volumes V et qui sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [95], donnée par :

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

où B_0 et B'_0 sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, E_0 est l'énergie totale de l'état fondamental et V_0 est le volume d'équilibre.

On calcule l'énergie totale pour chaque valeur du volume, et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation GGA, nous l'avons représenté sur la figure I.2.

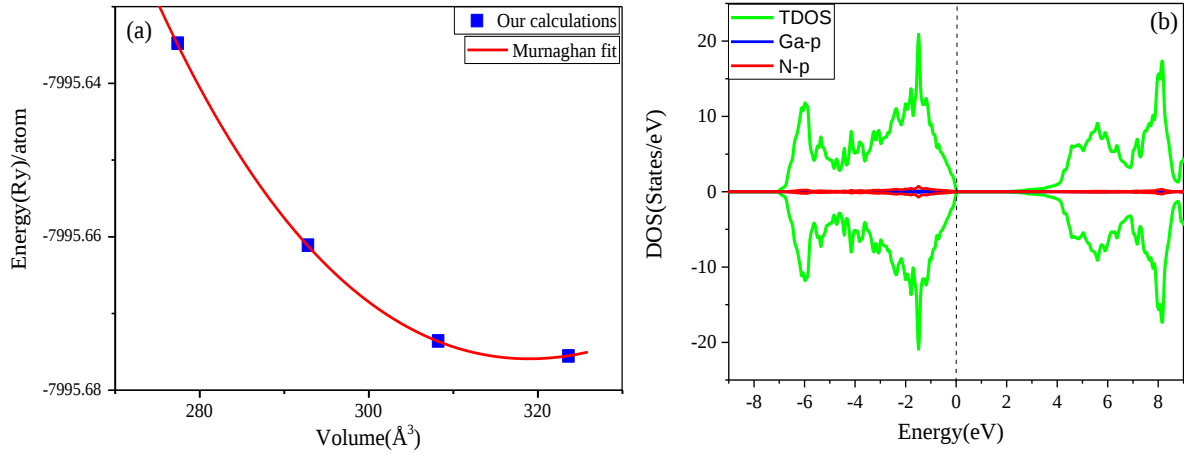


Figure 2: (a) la variation d'énergie totale en fonction du volume de GaN et (b) densité électronique partielle (DOS) de GaN wurtzite (GGA).

Pour déterminer les caractéristiques du système hôte sur la base du calcul GGA, nous avons analysé la structure électronique du GaN pur sans éléments dopants. La densité totale d'états (TDOS), et la contribution de l'orbitale de chaque atome constituant le GaN pur est représentée sur la figure 2 (b).

Le calcul de la structure électronique ne montre aucun signe du magnétisme à l'état pur (Fig. 2 (b)). La mesure de la différence d'énergie entre le haut de la bande de valence, et le bas de la bande de conduction donne la bande interdite d'énergie, la largeur de la bande interdite de GaN est de 2,1eV. Cette valeur ne s'accorde pas avec la valeur expérimentale 3,4eV [96]. Ceci est dû au problème de traitement de l'énergie d'échange et corrélation, GGA (ou LDA) qui sous-estime la valeur du gap.

Pour GaN hexagonal pur, il a été montré que la bande de valence à proximité du niveau de Fermi est apportée par l'orbite N-2p, où les états sont généralement remplis. Alors que la bande de conduction, pour la plupart est apportée par les états vides 3d de Ga et N. En fait, le GaN est un semi-conducteur non magnétique.

II.2 Propriétés électroniques et magnétiques pour GaN dopé avec terres rares (Eu, Sm, Pm).

II.2.1 Aperçu sur les terres rares.

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutétium) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique), l'yttrium et le scandium.

Les configurations électroniques de ces éléments sont généralement $[RE] 4f^n$ où $n = Z - 57$ (n compris entre 0 et 14). Dans les alliages à base de terres rares, le magnétisme est dû à la couche incomplète 4f qui est plus localisée.

Le magnétisme des terres rares, qui résulte des sous-couches 4f, est dit "localisé". De plus, les sous-couches 5s et 5p étant saturées, elles écrantent les couches 4f des perturbations extérieures. Du fait du fort couplage spin-orbite, le moment cinétique orbital L , qui n'est pas bloqué par le champ cristallin, et le moment de spin S de l'ion sont liés.

II.2.2 Les constantes élastique et la stabilité thermodynamique des alliages $Ga_{1-x}RE_xN$ avec $RE = (Eu, Sm, Pm)$

A cet effet, le calcul des valeurs des constantes élastiques est incroyablement évocateur pour l'alliage $Ga_{1-x}RE_xN$ avec $RE = (Eu, Sm, Pm)$. D'autre part, ce composé présente une structure wurtzite, qui possède 6 constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Seuls cinq d'entre eux sont indépendants puisque $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ [97].

Les critères de stabilité mécanique de Born's [98] à savoir :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, C_{11} > |C_{12}| \text{ et } (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2(C_{13})^2$$

Le tableau 1 ci-dessous, résume les constantes C_{ij} des alliages $Ga_{1-x}RE_xN$ avec $RE = (Eu, Sm, Pm)$.

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{66} (GPa)
$Ga_{0.935}Pm_{0.0625}N$	498.98	279.58	-18.69	415.97	75.00	109.70
$Ga_{0.935}Sm_{0.0625}N$	264.75	118.17	130.34	307.94	77.99	73.29
$Ga_{0.935}Eu_{0.0625}N$	300.36	132.87	97.77	326.60	70.48	83.97

Table 1 : les constantes élastiques C_{ij} (GPa), pour alliages $Ga_{1-x}RE_xN$ avec $RE = (Eu, Sm, Pm)$ et $x = 6.25\%$.

Par une simple inspection, nous pouvons affirmer que ces alliages sont mécaniquement stables.

II.2.3 Propriétés électroniques et magnétiques pour GaN dopé avec terres rares (Eu, Sm, Pm).

En substituant un ion RE dans la position Ga dans la matrice hôte, nous obtenons la structure suivante : $Ga_{1-x}RE_xN$ avec (RE = Pm, Sm, Eu), et $x = 6,25\%$. Si on substitue deux ions RE dans la position Ga, nous obtenons la structure suivante : $Ga_{1-x}RE_xN$ avec $x = 12,5\%$. Les densités d'états (Density of states (DOS)) en fonction de l'énergie, sont représentées dans les figures 3 et 4 du GaN dopé avec des ions terres rares (RE = Sm, Pm et Eu).

Après dopage du GaN avec des dopants aux terres rares, de nouveaux états ont été observés autour du niveau de Fermi. Ces nouveaux états sont attribués aux orbitales 4f des atomes Eu, Sm, Pm.

En introduisant les impuretés Pm, Sm, et Eu dans la matrice hôte du GaN, nous avons observé un comportement demi-métallique robuste, avec de grands moments magnétiques. Ces états sont asymétriques, ce qui justifie le caractère ferromagnétique de cette structure, car les spins majoritaires est métallique avec la bande dispersée autour du niveau de Fermi, et les spins minoritaires est semi-conducteur avec une bande interdite dans tous les systèmes dopés.

II.2.3.1 Propriétés électroniques et magnétiques pour $Ga_{1-x}Sm_xN$ et $Ga_{1-x}Pm_xN$ avec $x = 6,25\%$ et $x = 12,5\%$

La figure 3(a, b), et 4(a, b) montrent la densité d'état total (TDOS), et la densité d'état partielle (PDOS) de $Ga_{1-x}Sm_xN$ et $Ga_{1-x}Pm_xN$ pour la concentration 6,25% et 12,5% respectivement en utilisant GGA. Le GaN dopé Sm présente une nature demi-métallique où les états de spin up (-down) sont disponibles (non disponibles) au niveau de Fermi, avec une polarisation de spin de 100% pour la concentration (6,25%). Afin de comprendre le mécanisme du comportement ferromagnétique établi avec dopage Sm, nous avons tracé le DOS local projeté Sm-4f (PLDOS) pour les deux concentrations, et nous l'avons représenté sur les figures 3(a) et 4(a). Comme il ressort clairement de ces figures, que la bande de valence est principalement apportée par N-2p, le panneau supérieur du PLDOS, montre que les états Sm de spin majoritaire situés au niveau de Fermi, et proches de se coupler avec le bord de la bande de conduction, tandis que les états des spins minoritaires sont placés au niveau de la bande de conduction, ce qui peut améliorer l'efficacité du matériau avec une section efficace de diffusion plus élevée.

Comme le montre la figure 3(b), et la figure 4(b), le DOS projeté Pm-4f (PDOS), joue un rôle essentiel dans le calcul de la demi-métallicité pour les deux concentrations 6,25% et 12,5%. Sur la base des états d'oxydation calculés des deux impuretés Sm et Pm [Tableaux (3,4)] pour $x =$

$Ga_{1-x}RE_xN$.

0,0625 et $x = 0,125$, nous avons constaté que tous les paramètres mesurés restent les mêmes, ce qui conduit à exclure la possibilité du mécanisme d'échange double Zenners, et l'hybridation p-f. Ces résultats sont similaires à ceux du rutile TiO_2 dopé au Mo [99], et du ZnO dopé avec des impuretés doubles $Zn_{1-2x}Fe_xCo_xO$ [100]. Il faut donc un autre mécanisme d'échange pour expliquer le ferromagnétisme dans les alliages $Ga_{1-x}RE_xN$ ($RE = Sm$ et Pm). Puisque les états des deux dopants sont liés à la bande de conduction, un mécanisme tel que l'interaction d'échange de type RKKY médiée par des porteurs Ga-4s ou des porteurs de conduction induits par N lacunes, est le seul mécanisme possible pour expliquer ce couplage. Les moments magnétiques totaux, et partiels de $Ga_{1-x}Sm_xN$ et $Ga_{1-x}Pm_xN$ sont présentés dans les tableaux (3,4) respectivement. Pour $x = 0,0625$ et $x = 0,125$, le moment magnétique total est essentiellement localisé sur les dopants aux terres rares.

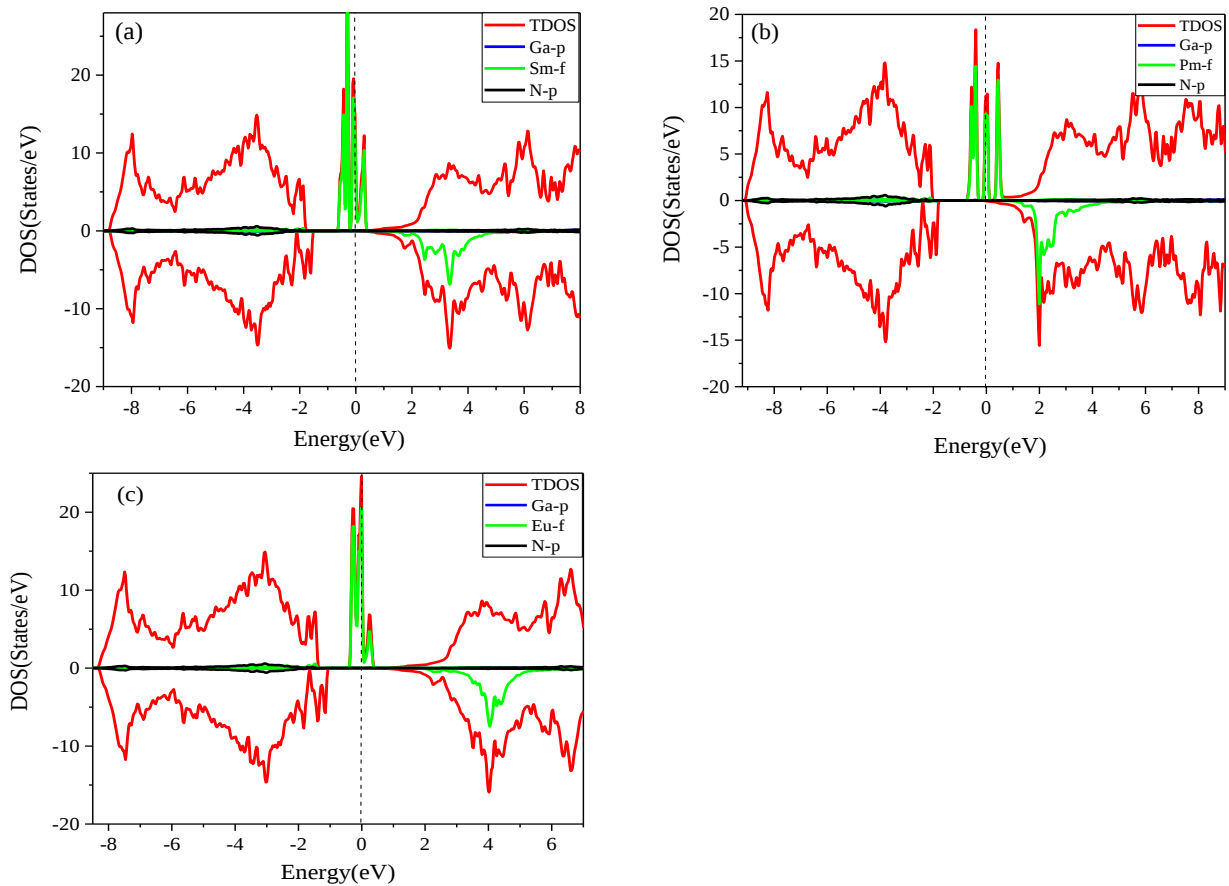


Figure 3: Densité d'état totale et partielle du GaN dopé avec Sm(a), Pm(b), Eu(c) ($Ga_{1-x}RE_xN$ avec $x = 6,25\%$). Utilisant GGA. Le niveau de Fermi est fixé à zéro.

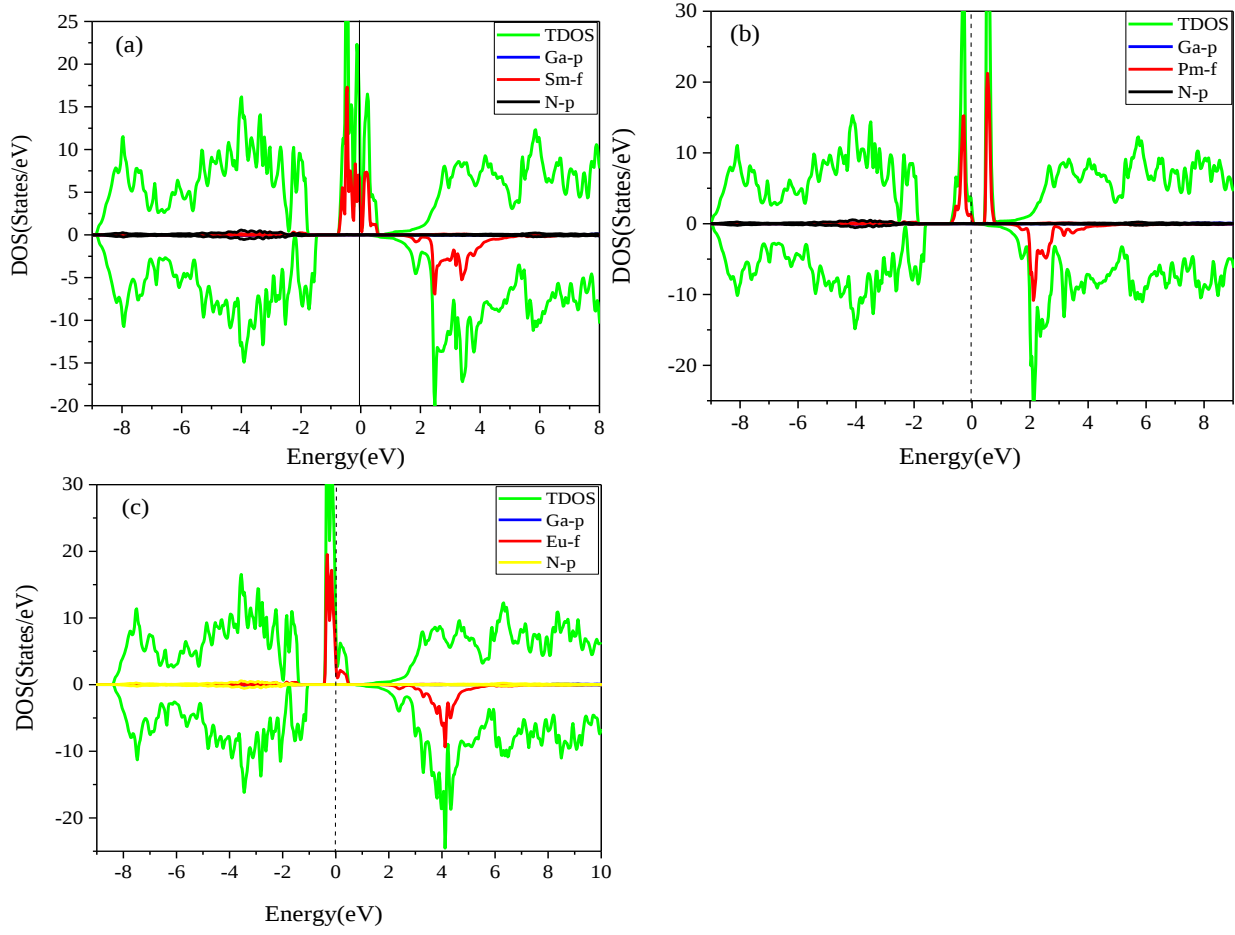
$Ga_{1-x}RE_xN$.

Figure 4: Densité d'état totale et partielle du GaN dopé avec Sm(a), Pm(b) et Eu(c) ($Ga_{1-x}RE_xN$ avec $x = 12,5\%$). En utilisant GGA, le niveau de Fermi est fixé à zéro.

II.2.3.2 Propriétés électroniques et magnétiques pour $Ga_{1-x}Eu_xN$ avec $x = 6,25\%$ et $x = 12,5\%$.

Pour le composé $Ga_{1-x}Eu_xN$ on voit qu'il conserve le même profil électronique, où la bande de valence est obtenue à partir de N-2p, et la bande de conduction provient principalement de Ga-3d, à l'exception des nouveaux états de Eu-4f dans la région de la bande interdite.

Les figures 3(c) et 4(c), montrent la localisation de Eu-4f, la première partie des états de spin majoritaires est située sous le niveau de Fermi est remplie, la deuxième partie est polarisée au niveau fermi, tandis que la dernière, les états sont situés à proximité de la partie de conduction. Par ailleurs, les spins minoritaires sont entièrement inoccupés.

Afin d'explorer les propriétés magnétiques, nous avons calculé le moment magnétique (et présenté dans les tableaux (3,4)). La majeure partie de ce moment magnétique est fortement localisée sur le site Eu. Comme prévu, les atomes RE-4f ont des moments magnétiques plus importants que ceux des métaux de transitions [101].

$Ga_{1-x}RE_xN$.

À partir du tableau 3, il est clair que le GaN dopé à l'Europium a montré le plus grand moment magnétique de 6,0 μB . Il a également été constaté que chacun des atomes N voisins les plus proches, et les atomes de Ga contribuent à une petite partie du moment magnétique total, comme nous pouvons remarquer à partir du tableau (3 et 4) où le moment magnétique est d'environ 0,004, 0,003 μB , respectivement pour N et Ga. Ceci prouve que l'Eu-4f préfère l'alignement FM avec le plus proche voisin N-2p.

Sur la base de notre étude, incluant le calcul des moments magnétiques, et de la densité d'états, nous confirmons l'absence de transfert de charge entre les éléments de GaN, et considérons que l'état d'oxydation de l'Eu reste la même, ce qui indique que le mécanisme de double échange ne parvient pas à décrire le ferromagnétisme dans $Ga_{1-x}Eu_xN$. Néanmoins, Eu-4f PDOS montre que le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite, qui bloque le transfert des porteurs de charge des états d'impureté à la bande de conduction. Ce résultat est presque le même que celui trouvé dans la substitution du rutile TiO_2 avec les couples Cr / Mn [102]. À la suite de cette étude, il est nécessaire de rechercher un autre mécanisme d'échange, car le niveau de Fermi du semi-conducteur magnétique dilué est presque au milieu de la bande interdite, et les porteurs sont situés autour du donneur. Nous concluons que le polaron magnétique, peut parfaitement expliquer le comportement ferromagnétique observé dans le système [103,104]. En général, les ions RE introduisent des spins polarisés, et localisés dans la bande interdite. Les états de ces impuretés sont hybridés avec les états de la matrice hôte, pour créer des états liants et anti-liants dans la bande de valence (VB), ou la bande de conduction (BC), c'est une constatation générale pour la plupart des ions RE.

Le champ cristallin divise les orbitales 4f en trois parties : l'état de plus basse énergie qui est triplement dégénéré noté t_{1g} , un état moyen aussi triplement dégénéré noté t_{2g} , et un état singlet d'énergie plus grande noté a_{2g} . Chaque ion terre rare perd trois électrons et deviennent RE^{3+} : Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} avec la configuration électronique suivante pour chaque élément : $Pm[6s^2 4f^5]$, $Sm[6s^2 4f^6]$, $Eu[6s^2 4f^7]$.

Les figures 5(a-c) montrent que le potentiel TB-mBJ, conserve le comportement principal qui est la demi-métallicité ferromagnétique, avec une amélioration de la bande interdite qui atteint une valeur raisonnable proche de celle expérimentale.

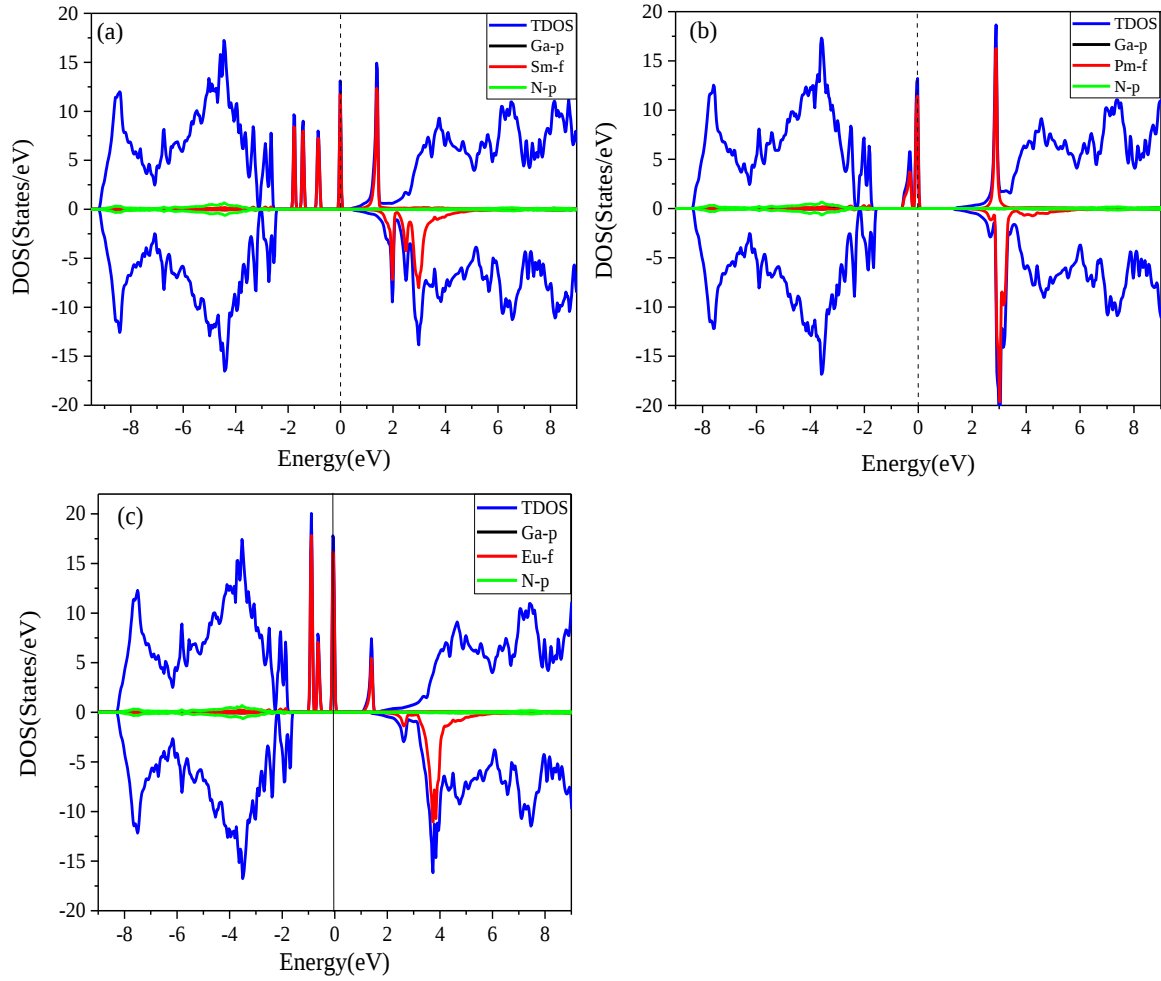
$Ga_{1-x}RE_xN$.

Figure 5: Densité d'état totale et partielle du GaN dopé avec Sm(a), Pm(b) et Eu(c) ($Ga_{1-x}RE_xN$ avec $x = 6,25\%$). Utilisant TB-mBJ. Le niveau de Fermi est fixé à zéro.

Afin d'apprécier la qualité de nos résultats, le tableau 2 contient également des données expérimentales, et les résultats obtenus par méthodes théoriques (GGA et TB-mBJ), on voit clairement que l'approximation TB-mBJ améliore l'énergie gap, et coïncide avec les valeurs expérimentales.

II.2.4 La stabilité magnétique de GaN dope avec terre rare (Eu, Sm, Pm).

Pour étudier la stabilité magnétique, nous avons considéré deux configurations en prenant la super-cellule suivante : $Ga_{14}RE_2N_{16}$ (RE = Pm, Sm, Eu). On a pris deux atomes magnétiques, en tenant compte de la polarisation de spin dans ces matériaux de sorte que l'alignement parallèle correspond à l'état FM (ferromagnétique), et celui antiparallèle correspond à un état AFM (antiferromagnétique). En effet, si la différence d'énergie totale $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ est négative, on peut dire que l'état AFM est le plus stable, cependant si la différence d'énergie est positive l'état FM est le plus stable. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 4.

$Ga_{1-x}RE_xN$.

	Energy (Ry)		Gap(eV)		Eg(exp)
	GGA	TB-mBJ	GGA	TB-mBJ	
GaN	-63965.043	-63860.043	2.149	3.3	3.41 ^[38]
$Ga_{0.9375}Sm_{0.0625}N$	- 80946.257	-80832.215	1.782	2.960	**
$Ga_{0.9375}Eu_{0.0625}N$	-81781.678	-81667.302	1.806	3.013	**
$Ga_{0.9375}Pm_{0.0625}N$	- 80131.421	-80017.760	1.9	2.997	**

Tableau 2: énergie de l'état fondamental calculé et énergie Gap calculées à partir de GGA et TB-mBJ.

Compounds	$Ga_{1-x}Eu_xN$ ($x = 6.25\%$)	$Ga_{1-x}Pm_xN$ ($x = 6.25\%$)	$Ga_{1-x}Sm_xN$ ($x = 6.25\%$)
m_{RE}	5.794	3.593	4.713
m_{Ga}	0.004	0.003	0.004
m_N	0.003	0.009	0.006
m_t	6.001	3.993	5.001
$E_f(Ryd)$	0.599	0.659	0.636
$E_g(eV)$	1.806	1.9	1.782
$E_t(Ryd)(FM)$	-81781.678	- 80131.421	- 80946.256

Tableau 3 : Résumé les propriétés structurales et magnétiques pour le cas du dopage simple (6,25%) de GaN Wurtzite.

Compounds	$Ga_{1-x}Eu_xN$ ($x = 12.5\%$)	$Ga_{1-x}Pm_xN$ ($x = 12.5\%$)	$Ga_{1-x}Sm_xN$ ($x = 12.5\%$)
m_{RE}	5.792	3.577	4.704
m_{Ga}	0.004	0.002	0.003
m_N	0.005	0.007	0.007
m_t	12.001	8.002	10.001
$E_f(Ryd)$	0.637	0.689	0.675
$E_g(eV)$	1.870	1.867	1.844
$E_t(Ryd)(FM)$	- 99598.074	-96297.583	-97927.236
$E_t(Ryd)(AFM)$	-99598.071	-96297.582	-97927.224

Tableau 4 : Résumé des propriétés structurales et magnétiques pour le cas du dopage simple (12,5%) de GaN Wurtzite.

II.2.5 Couplage spin orbite et GGA+U approximations sur le comportement électronique et magnétique des composés.

Pour comprendre le rôle d'un calcul SOC (Spin Orbit Coupling), nous devons comprendre ce qu'il fait exactement. SOC introduit le moment magnétique orbital des atomes. Dans les cas ordinaires, seul le spin électronique magnétique est pris en compte, et l'orbital magnétique est négligée. Pourtant lorsque les atomes deviennent plus lourds, le moment magnétique orbital ne peut être négligé, à cause de leurs rayons. Nous utilisons aussi le calcul SOC (couplage spin-orbital), pour effectuer des calculs couplant les deux types de moments magnétiques. Ainsi, il est utilisé dans des structures contenant au moins un ou plusieurs atomes lourds.

Pour traiter un système fortement corrélé pour une meilleure compréhension de l'état fondamental magnétique, il est fortement recommandé d'utiliser la méthode DFT + U, pour le bon traitement de l'état d / f.

Les résultats de SOC sur $Ga_{1-x}RE_xN$ sont présentés sur la figure 6 (a-c). Nous avons trouvé une diminution de la bande interdite de spin-down, à mesure que la taille de l'atome augmente. Les bandes interdites de spin-down sont de 2,40 eV, 2,10 eV et 2,02 eV pour GaN dopé Pm, Sm et Eu, respectivement. Étonnamment, le SOC a amélioré la bande interdite de spin-down de 20% par rapport à GGA. Cependant, il a un effet négligeable sur les états de spin-up car nous pouvons voir la présence d'états f dispersés autour du niveau de fermi préservant la demi-métallicité [voir Fig6(a-c)].

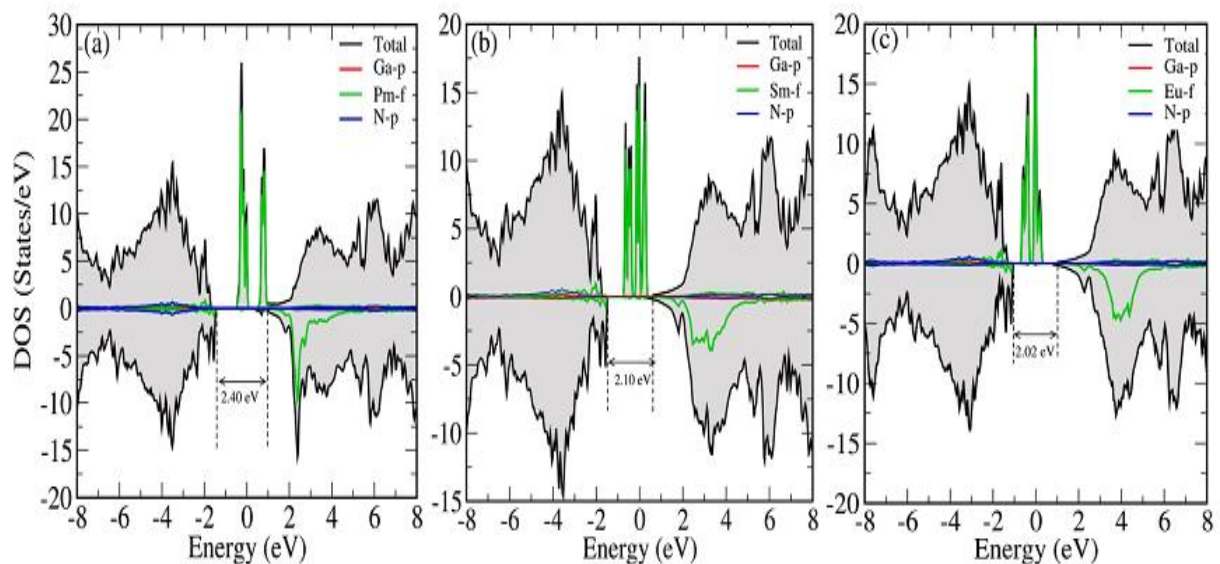


Figure 6 : Densité d'état totale et partielle du GaN dopé avec Pm(a), Sm(b) et Eu(c) ($Ga_{1-x}RE_xN$ avec $x = 6,25\%$). Utilisant Spin-Orbit Coupling (SOC). Le niveau de Fermi est fixé à zéro.

$Ga_{1-x}RE_xN$.

Alors que les électrons f-orbitaux fortement corrélés sont traités dans GGA + U. Nous avons adopté $U_{RE} = 6,0$ eV obtenu à partir de Réf : [105,106]. Les résultats ainsi obtenus à partir de GGA + U sont contradictoires avec ceux de SOC. En effet, la bande interdite calculée à partir de GGA + U, est dans un ordre croissant par rapport à la taille atomique. Les bandes interdites calculées à partir de GGA + U sont de 1,80 eV, 1,92 eV et 2,05 eV, respectivement pour le GaN dopé Pm, Sm et Eu [voir la figure 7 (a-c)].

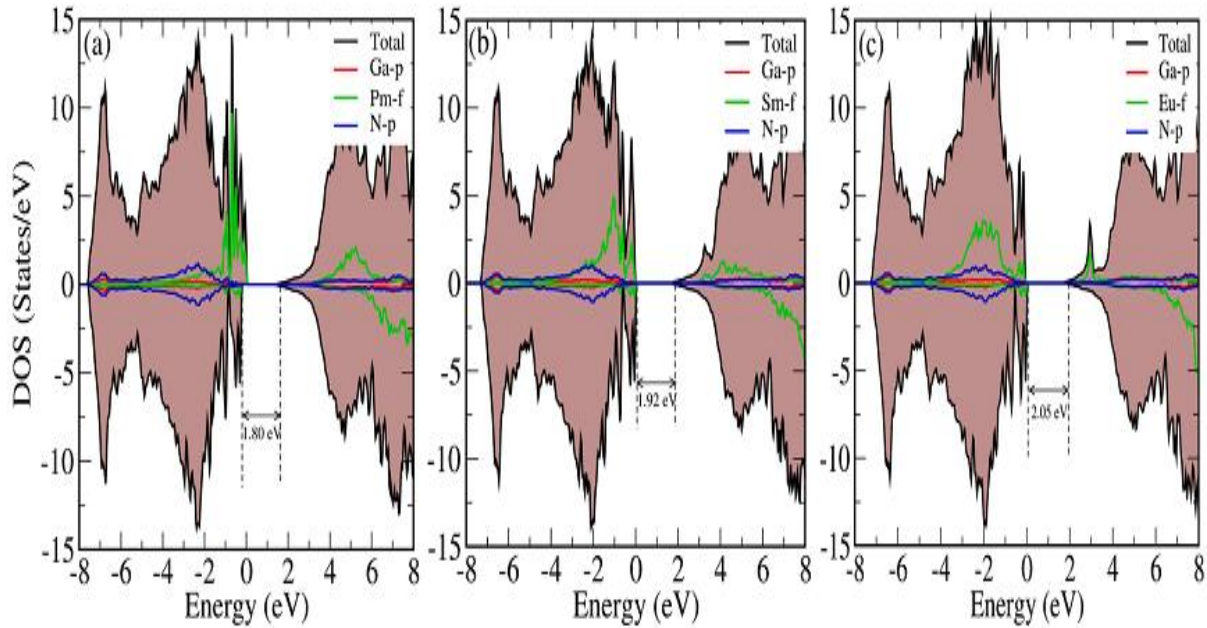


Figure 7: Densité d'état totale et partielle du GaN dopé avec Pm(a), Sm(b) et Eu(c) ($Ga_{1-x}RE_xN$ avec $x = 6,25\%$). Utilisant GGA+U. Le niveau de Fermi est fixé à zéro.

Nous avons observé un effet significatif de GGA + U sur les états de spin-up. Les états f autour du niveau de Fermi ont été décalés en dessous de l'énergie de Fermi (E_f), créant une bande interdite dans le canal de spin-up.

A partir des structures de bandes de GGA+U, dans tous les systèmes dopés $Ga_{1-x}RE_xN$ les deux canaux de spin présentent une bande interdite indirecte avec transition électronique le long de la symétrie $M \rightarrow \Gamma$ [voir Fig 8(a-c)]. L'antisymétrie du DOS dans GGA+U, a induit un petit moment magnétique par rapport au SOC. Les moments magnétiques calculés de $Ga_{1-x}RE_xN$ avec couplage spin orbite et approximation GGA+U sont présentées dans le tableau 5.

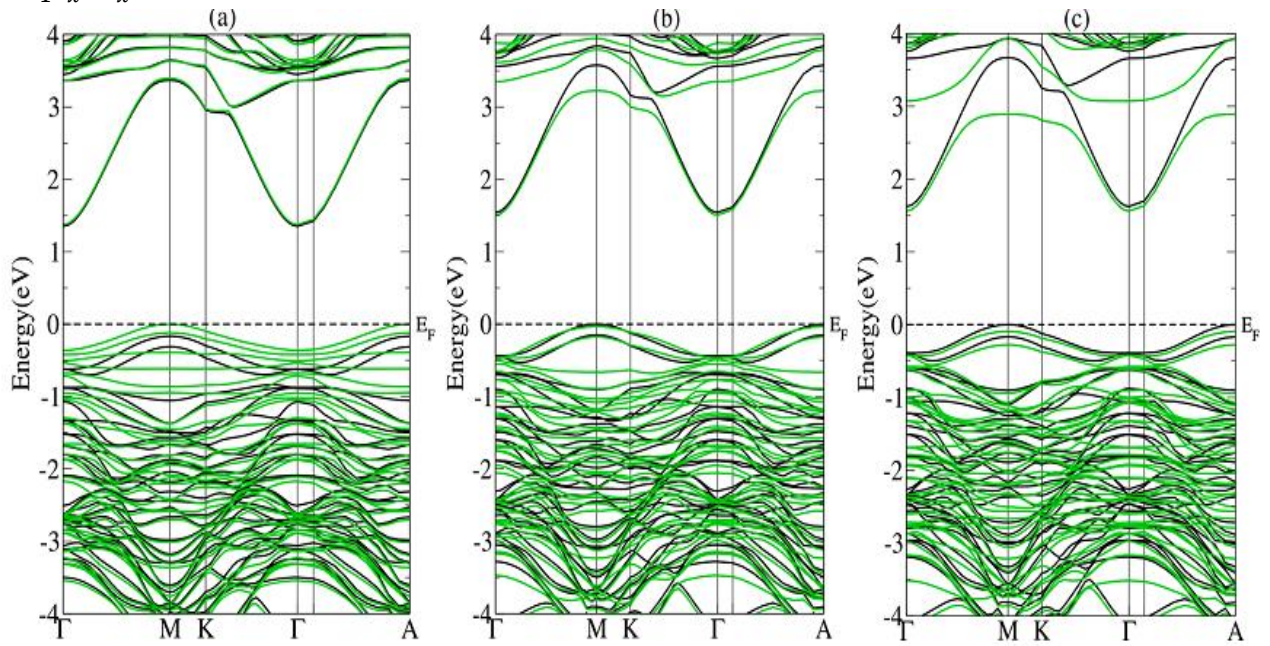
$Ga_{1-x}RE_xN$.

Fig 8 : Les structures de bandes calculées de $Ga_{1-x}Pm_xN$ (a), $Ga_{1-x}Sm_xN$ (b), et $Ga_{1-x}Eu_xN$ (c) ($x=0.0625$) (Spin haut-Vert et Spin bas-Noir).

	SOC		GGA+U	
	$M_T(\mu_B)$	$M_{RE}(\mu_B)$	$M_T(\mu_B)$	$M_{RE}(\mu_B)$
$Ga_{1-x}Pm_xN$ ($x=0.0625$)	4	3,591	4	3,764
$Ga_{1-x}Sm_xN$ ($x=0.0625$)	4,850	4,630	5	4,86
$Ga_{1-x}Eu_xN$ ($x=0.0625$)	6,976	5,85	6	5,874

Tableau 5 : Résumé les propriétés magnétiques pour le cas du dopage simple (6,25%) de GaN Wurtzite utilisant le SOC et GGA+U.

Les résultats calculés pour les systèmes dopés Pm et Sm sont cohérents dans l'approche SOC et GGA + U. Cependant, pour le GaN dopé Eu, il y a un léger écart du moment magnétique total calculé à partir du SOC, par rapport à TB-mBJ et GGA + U. SOC a augmenté le moment partiel de l'atome d'Eu, par conséquent le moment total en raison de leurs rayons plus grands. Pour GaN dopé Eu $M_T = 6,976\mu_B$, dans le SOC surestime, le résultat GGA + U de $M_T = 6\mu_B$. Ainsi notre système $Ga_{1-x}RE_xN$ se comporte comme un semi-conducteur magnétique dilué (DMS).

III. Propriétés optiques du complexe GaN dopé par des RE (Eu, Sm, Pm).

Dans cette sous-section, nous avons soigneusement étudié les propriétés optiques des matériaux en utilisant la caractéristique significative : fonction diélectrique qui contient deux parties. $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ peut être calculée par la transformation de Kramers-Kronig [107] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

Où p représente la valeur principale de l'intégrale. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, peut être obtenue directement à partir de l'élément matriciel de la fonction d'onde des états occupés et inoccupés à l'aide de l'expression [108].

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{ij} \int \langle i | M | j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k$$

Dans cette expression, M est la matrice dipolaire, i et j sont les états initial et final, respectivement, f est la distribution de Fermi en fonction du ith ème état et E_i est l'énergie de l'électron dans le i^{ème} état, m est la masse de l'électron libre.

La détermination de la fonction diélectrique imaginaire, nous permet d'estimer d'autres propriétés optiques importantes, telles que : le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, et la transmittance à l'aide de ces formules [109] :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$$

La réflectivité $R(\omega)$ est obtenue à partir de l'équation de Fresnel.

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

III.1 La partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$, est le paramètre le plus important pour déterminer les différentes transitions optiques, entre le maximum de bande de valence (états occupés), et le minimum de bande de conduction (états inoccupés) du matériau en fonction d'énergie du photon. Pour le GaN pure, le bord d'absorption apparaît au voisinage de 2,14eV (figure 9), ce qui correspond à la bande interdite du GaN pur. Cela est dû au transfert d'électrons des états N 2p aux états Ga-3d, ceci est conformément aux données expérimentales [110].

$Ga_{1-x}RE_xN$.

La substitution de RE sur les sites Ga donne un nouveau pic majeur entre 1,0 eV et 2,2 eV à des concentrations de 6,25% et 12,5%. Ces pics sont dans la gamme des régions infrarouges et visibles, cependant le GaN pure montre une absorption dans la région ultraviolette, ce qui donne une absorption améliorée dans ces régions.

Pour la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, la grandeur essentielle est la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ (à la limite de fréquence nulle). Une grande valeur de l'écart énergétique produit un plus petit $\varepsilon_1(0)$ selon la relation du modèle de Penn [111]. L'indice de réfraction statique est obtenu par la racine de la fonction diélectrique, qui est égale à $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$, pour tous les composés sont répertoriés dans le tableau 6. La figure 9 (a-c) représente les nouveaux pics à faible énergie après dopage avec des terres rares. À partir du tableau 6, le dopage du GaN avec des terres rares augmente l'indice de réfraction. Cette caractéristique montre que le dopage des éléments de terres rares à une application potentielle dans les dispositifs optiques.

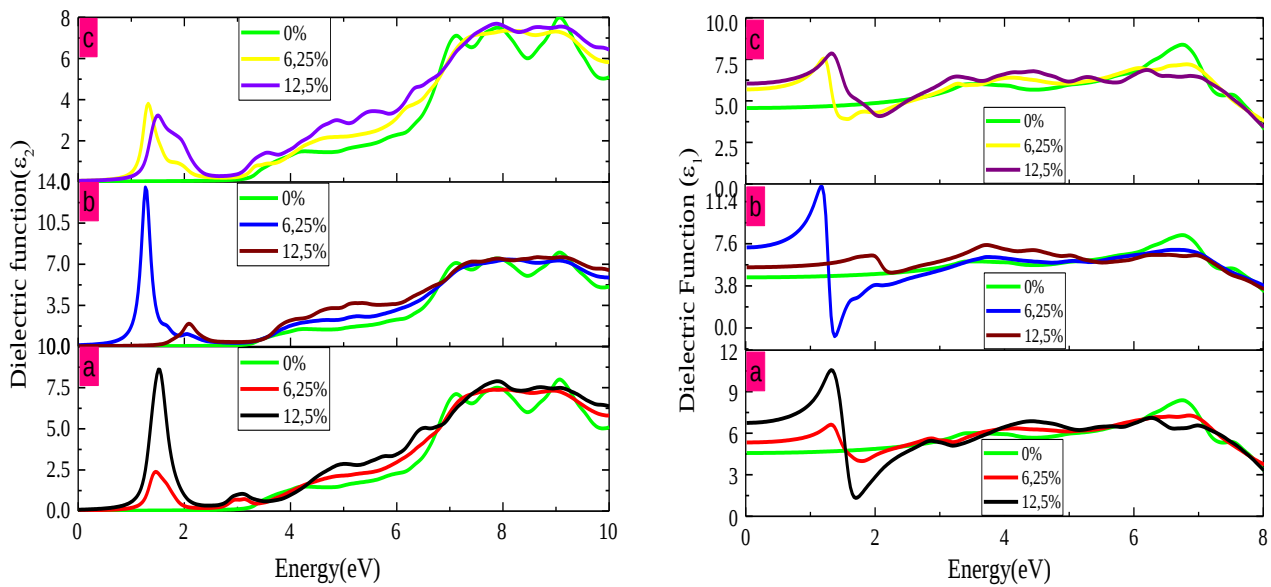


Figure 9 : Partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du GaN dopé RE (a) RE=Eu, (b) RE=Pm, (c) RE=Sm à différentes concentrations.

		$Ga_{1-x}Eu_xN$	$Ga_{1-x}Pm_xN$	$Ga_{1-x}Sm_xN$
$\varepsilon_1(0)$	$x = 6.25\%$	5,33	7,26	5,6
	$x = 12.5\%$	6,74	5,47	6,03
$n(0)=\sqrt{\varepsilon_1(0)}$	$x = 6.25\%$	2,3	2.6	2.36
	$x = 12.5\%$	2.59	2.33	2.45

Tableau 6: L'indice de réfraction statique calculé à différentes concentrations.

III.2 Le coefficient d'absorption et la réflectivité.

L'absorption lumineuse est évaluée en calculant le coefficient d'absorption (α) des alliages $Ga_{1-x}RE_xN$ (RE = Pm, Sm et Eu) en fonction d'une longueur d'onde à différentes concentrations. La figure 10 (a-c), montre le résultat des spectres d'absorption avec une activité d'absorption presque nulle dans la région VIS-IR, ce qui est conforme au résultat précédent calculé par la méthode mBJ LDA [112].

On a remarqué que tous les systèmes dopés RE présentent une forte absorption dans la région UV. Ainsi, il a été amélioré dans la région visible pour Eu à différentes concentrations, et dans la région infrarouge pour le Pm, avec une petite amélioration pour le Sm dans les régions mentionnées précédemment. Ceci peut être dû aux transitions dipolaires magnétiques qui sont fréquemment observées sur les spectres des lanthanides (bloc f), selon les règles de sélection des transitions.

La réflectivité de la lumière est la partie de l'énergie lumineuse réfléchiée sur la surface d'un matériau. La réflectivité en fonction de la gamme de longueurs d'onde, est illustrée sur la figure 10 (a-c). Nous avons observé une amélioration de la réflectivité dans le visible qui atteint jusqu'à 33% pour le GaN dopé à l'Eu (12,5% de concentrations), donc pour le GaN dopé avec Pm, la quasi-réflectivité est de 39% (concentrations de 6,25%) dans la région infrarouge.

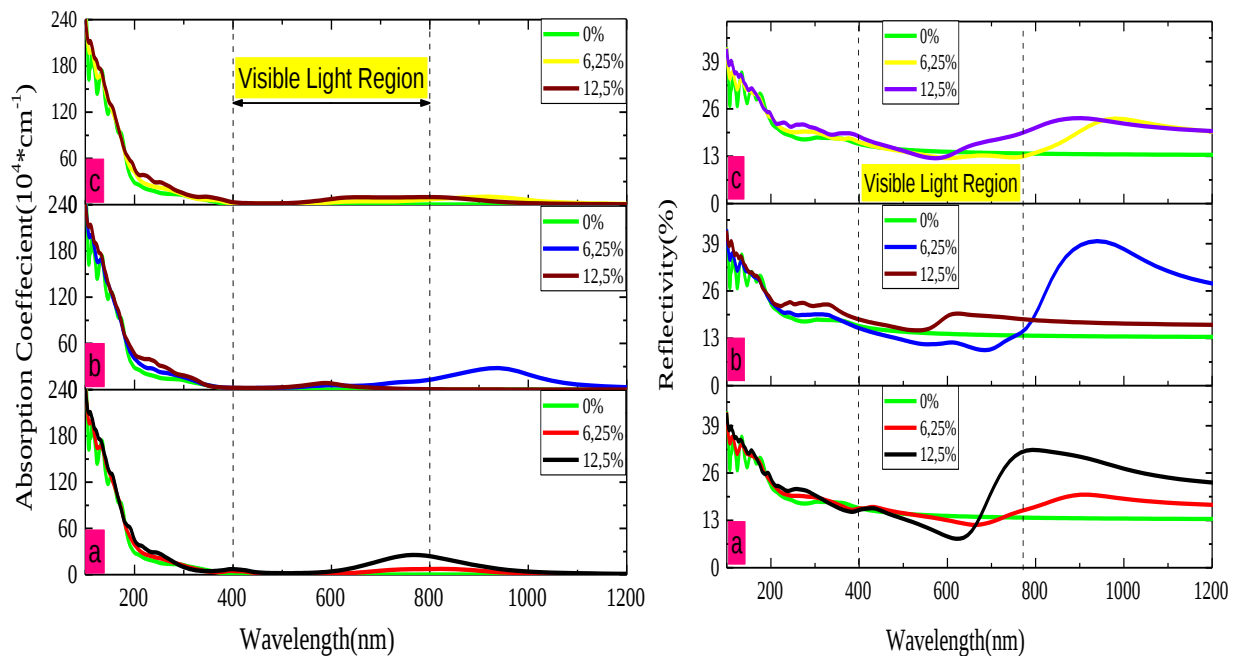


Figure 10: le coefficient d'absorption et la réflectivité de GaN dopé RE (a) RE = Eu, (b) RE = Pm, (c) RE = Sm à différentes concentrations.

III.3 le coefficient d'absorption dans la direction xx et zz et la transmittance.

On voit que la propagation du rayonnement dans la direction xx et zz (Fig11), n'est pas similaire pour tous les systèmes, en particulier dans la région UV-Vis. Cette analyse indique la présence d'anisotropie optique dans la structure wurtzite.

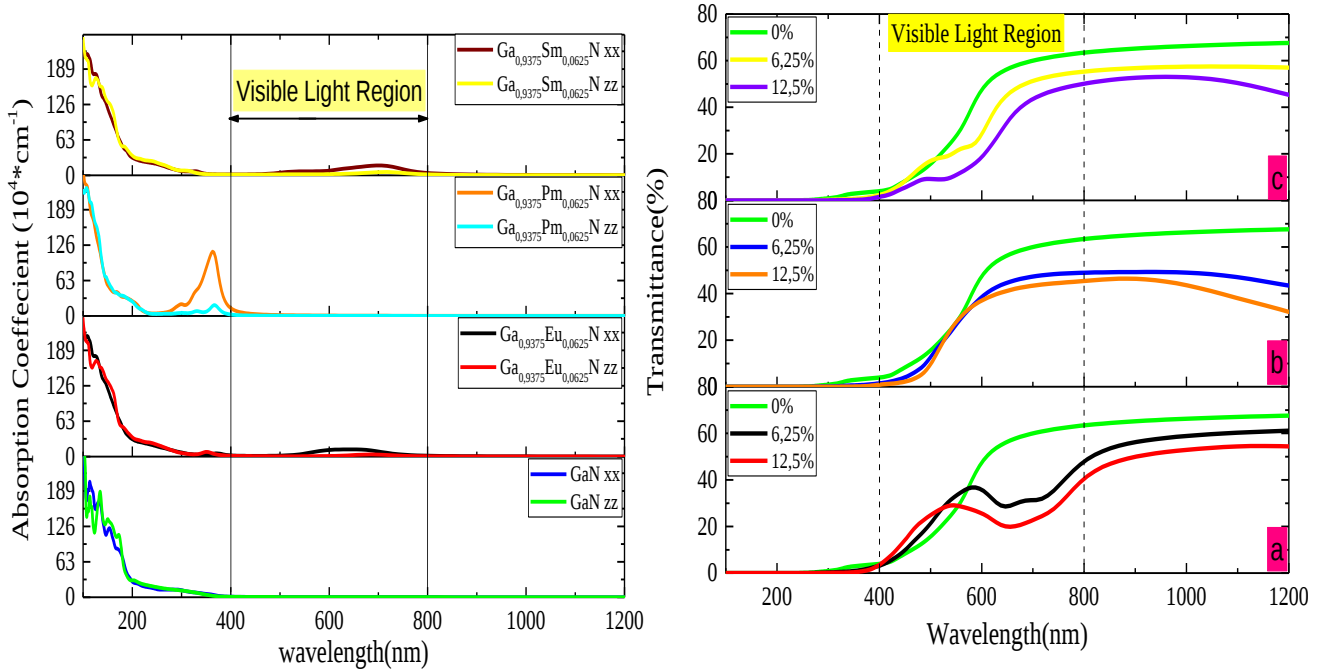


Fig11: le coefficient d'absorption dans la direction xx et zz et la transmittance de GaN dopé RE (a) RE = Eu, (b) RE = Pm, (c) RE = Sm à différentes concentrations.

Pour établir une relation entre ces résultats, et la transmittance à incidence normale, nous utilisons l'idée simple, que toute la lumière incidente est soit : réfléchi, absorbée ou transmise. La figure 11 (a-c) représente la transmittance moyenne, qui décrit le pourcentage d'atténuation des ondes électromagnétiques dans un matériau. Du fait du dopage du GaN, la transmittance optique diminue légèrement dans la zone visible pour le GaN dopé RE, induite par l'augmentation de l'absorption. Il convient de mentionner que les bons matériaux transparents sont caractérisés par de faibles $\alpha(\omega)$, et $R(\omega)$ avec une grande transmittance dans une large gamme de longueurs d'onde.

Selon la figure 12, en utilisant le potentiel Tb-mBJ, le pourcentage de transmittance augmente avec une augmentation de l'écart d'énergie, et une diminution de la réflectivité qui prend un taux de moins de 15% dans les régions visibles et l'infrarouge, contrairement au potentiel GGA.

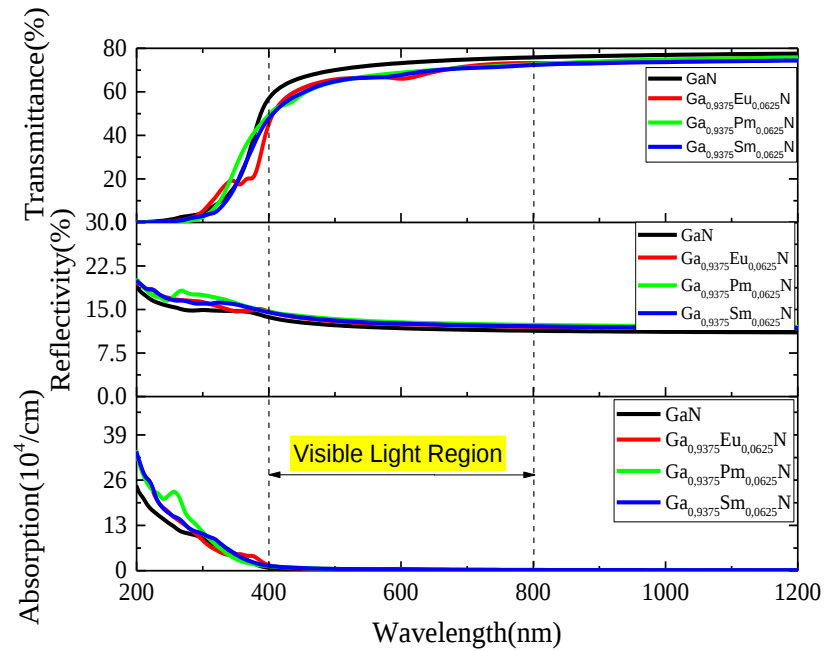


Fig12 : le coefficient d'absorption, la reflectivité et la tansmittance de GaN dopé RE (Eu, Pm et Sm) à concentration 6,25%.

III.4 Propriétés de transport du complexe GaN dopé par des RE.

A partir des équations de transport semi-classiques de Boltzmann, nous pouvons déterminer les propriétés thermoélectriques, en utilisant le programme (BoltzTraP) [113], interfacé avec le code wien2k. Il est à noter que pour avoir un comportement thermoélectrique préférable, il nécessite deux caractéristiques importantes : bon facteur de puissance, et bonne conductivité électrique. D'après l'étude précédente, le GaN a une conductivité thermique élevée à température ambiante, ce qui signifie que le GaN ne serait pas un bon matériau thermoélectrique pour cette température [114].

III.4.1 Conductivité électrique.

La figure 13 (a, b) représente la conductivité électrique basée sur le temps de relaxation (σ / τ) en fonction de la température. On peut observer que l'introduction d'éléments RE à des concentrations variées de 6,25%, et 12,5% a amélioré la conductivité électrique.

L'augmentation brutale de σ / τ avec une augmentation de la température dans le système dopé, grâce à des niveaux d'énergie différents proche de l'énergie de Fermi qui facilitent la mobilité des électrons dans la bande de conduction.

D'après cette figure, il est clair que le GaN dopé au Pm à diverses concentrations augmente σ / τ de manière presque monotone, par rapport aux autres systèmes dopés Sm, et Eu. L'explication la plus probable de ce résultat : est les impuretés des états 4f situés dans la bande de conduction.

A la température 600K, pour le GaN dopé Pm, le σ / τ atteint la valeur $\sim 0,226 \times 10^{20} (\Omega.m.s)^{-1}$, ce qui est similaire au polymorphe de nitrure de carbone (C3N4) en phase AA-stacking [115].

III.4.2 Facteur de Puissance

Le facteur de puissance $S^2 \frac{\sigma}{\tau}$ est une grandeur très importante, pour estimer les propriétés de transport. En calculant $S(T)$ (Seebeck coefficient), et σ/τ (la conductivité électrique), on obtient le facteur de puissance (PF). A cet égard, pour avoir les propriétés thermoélectriques essentielles souhaitables, il faut trouver une valeur optimale du facteur de puissance (PF). Le graphique du facteur de puissance est donné sur la figure14 (a, b). Nous avons montré que le comportement du facteur de puissance est grand, et augmente à mesure que la température augmente. Ce comportement peut être justifié par le facteur de puissance qui est dominé par la conductivité électrique.

Il est à noter que le facteur de puissance atteint $2,545 \times 10^7 - 1,31 \times 10^{10} (W/m.K^2.s)$ pour $Ga_{0,9375}Eu_{0,0625}N$; $9,45 \times 10^9 - 1,66 \times 10^{11} (W/m.K^2.s)$ pour $Ga_{0,9375}Sm_{0,0625}N$, et $1,59 \times 10^9 - 1,812 \times 10^{11} (W/m.K^2.s)$ pour $Ga_{0,9375}Pm_{0,0625}N$, sur une large plage de température de 200 à 1200 K. Ce résultat est similaire à ceux obtenus pour un dopage de type n et p au GaN et au GaN dopé à l'As [116, 117].

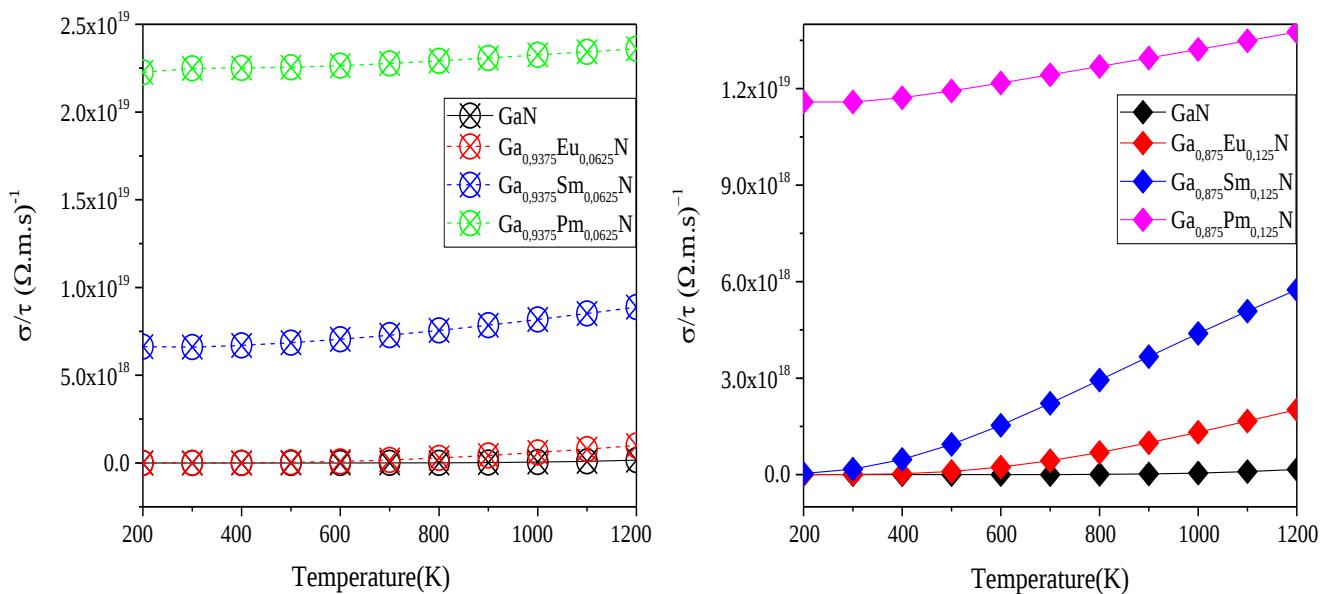


Figure13: la conductivité électrique (σ/τ) en fonction de la température pour différents concentrations: 6,25% et 12,5%.

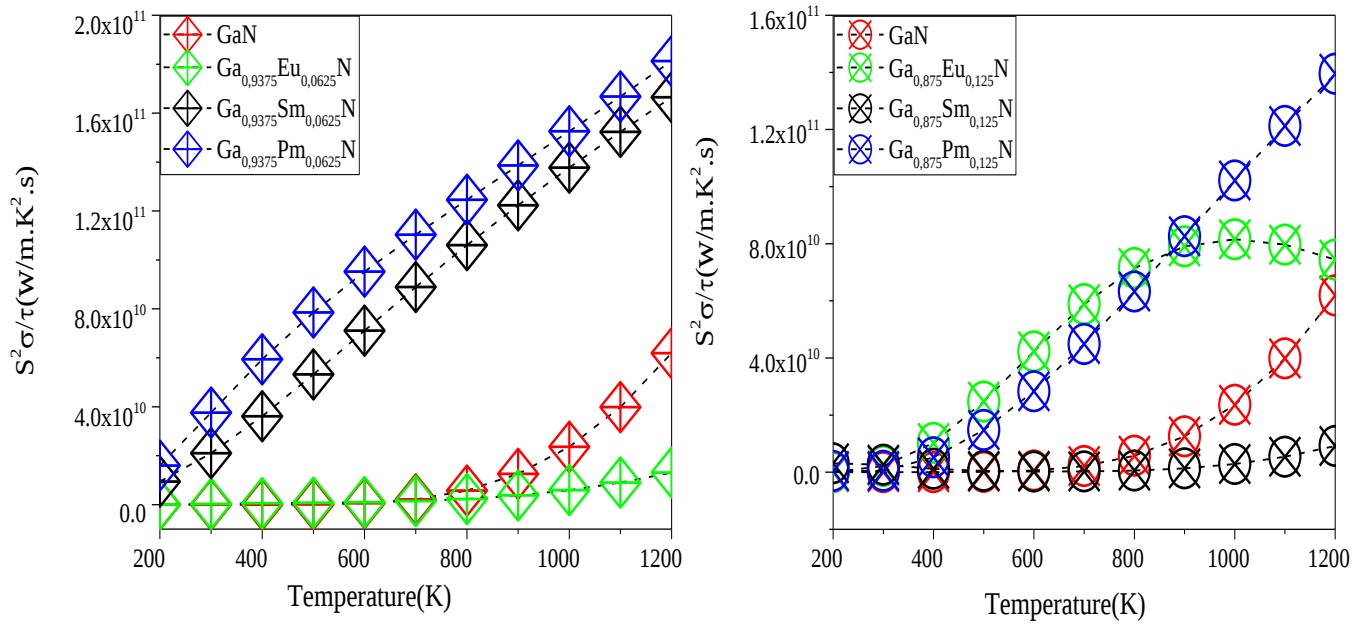
$Ga_{1-x}RE_xN$.

Figure 14: facteur de puissance en fonction de la température pour différents concentrations : 6,25% et 12,5%.

IV.Étude de l'alliage $Ga_{1-2x}Gd_xSm_xN$

Introduction

Les terres rares font partie d'une famille de 17 éléments comprenant le scandium, l'yttrium et les 15 lanthanides. Leurs propriétés physico-chimiques voisines sont dues à une couche électronique 4f incomplète, alors que les couches 5s et 5p sont complètement remplies. Après l'étude des propriétés physique de GaN, on a pu ainsi déterminer les paramètres du réseau en utilisant GGA, après dopé GaN avec simple impérities de terres rares. Dans cette deuxième étape de notre travail, nous nous sommes essentiellement consacrés à l'étude des propriétés électroniques, magnétiques, otiques, et de transport du semi-conducteur magnétique dilué GaN dopé avec double impuretés $Ga_{1-2x}Gd_xSm_xN$ avec $x = 6.25\%$.

Dans notre travail, nous utilisons une approche de calcul combinatoire, pour étudier GaN wurtzite dopé avec des impuretés de terres rares, qui sont largement étudié pour la fabrication de dispositifs de spintronique. L'objectif vise à étudier les semi-conducteurs à base de GaN dopés avec double impuretés (Gd et Sm), au lieu de la traditionnelle simple impureté.

Nous avons calculé la différence d'énergie totale entre l'état FM et AFM. Nous avons déduit que l'état ferromagnétique (FM) est plus stable.

La faible valeur de l'énergie de formation indique la possibilité de préparation de ces matériaux en laboratoire. Pour une comparaison plus poussée des résultats, nous avons également utilisé le code VNL-ATK basé sur l'approche LCAO. Notre résultat de système dopé présente un comportement de ferromagnétique demi-métallique (HMF), avec une polarisation de spin de

$Ga_{1-x}RE_xN$.

100% au niveau de Fermi (EF). Il montre également l'absorption optique élevée, ainsi la conductivité électrique élevée.

Méthodes de Calcul

L'ensemble des calculs ont été réalisés avec le code WIEN2K [118], dans lequel nous avons utilisé l'approximation GGA et TB-mBJ potentiel pour $Ga_{1-2x}Gd_xSm_xN$.

Dans le cas du dopage avec double impérities, où deux atomes de Ga ont été substitués par Gd et Sm. On a tenu compte de la taille de la super-celle : $2 \times 2 \times 2$ qui correspond à la concentration $x = 6.25\%$.

L'analyse des propriétés électroniques, et optiques a également été effectuée à partir de VNL-ATK. Quantumwise VNL-ATK [119, 120], qui est un progiciel de calcul basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [121], avec un ensemble de base de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Pour la comparaison des résultats, tous les calculs ont été traités en considérant PBE-GGA [122], DFT-1/2[123, 124], et GGA+U [125]. Afin d'incorporer le fort effet de corrélation des orbitales f étendues de Sm et Gd, nous avons la valeur du potentiel de Hubbard Coulomb (U) comme $U_{Gd/Sm} = 6.0\text{eV}$ [126, 127].

Par suite ce sont les mélanges quantiques à la convergence en énergie (i.e. jusqu'à ce que $\Delta E = 10^{-6}\text{Ry}$. Entre deux cycles itératifs successifs), et en charge ($\Delta Q = 10^{-6}\text{Ry}$) entre les différents états de valence des espèces en présence qui fourniront les renseignements nécessaires, pour extraire des résultats des calculs les renseignements nécessaires à la description du système en relation avec les observables expérimentales.

IV. Étude du complexe $Ga_{1-2x}Gd_xSm_xN$ **IV.1 Les propriétés structurales et stabilité thermodynamique**

Au travers des paramètres de maille optimisés présentés dans le tableau 1, il apparaît que la méthode DFT décrit correctement semi-conducteur GaN, et donne des résultats en bon accord avec les observations expérimentales, et d'autres travaux théoriques.

Afin d'examiner la stabilité structurelle des systèmes purs, et dopés. Nous avons calculé l'énergie de formation [128]. Le résultat de l'énergie de formation donne un aperçu de la stabilité thermodynamique dans le composé. La faible valeur calculée de l'énergie de formation 0,11 Ry est acceptable pour satisfaire la stabilité thermodynamique. L'énergie de l'état fondamental dans une configuration ferromagnétique (tous les spins sont parallèles) est de -99618,93757175 Ry, l'énergie de la configuration antiferromagnétique (tous les spins sont antiparallèles) est de -99618,92776230Ry. La valeur inférieure de l'état ferromagnétique par rapport à l'état antiferromagnétique, suggère que le ferromagnétique est un état fondamental énergétiquement

plus favorable. Pour une confirmation supplémentaire de la stabilité thermodynamique, nous avons présenté le résultat de la bande de phonons, et des phonons dos dans la Fig.1. La présence de toutes les fréquences de phonons dans la plage positive confirme la stabilité structurale, et thermodynamique du système dopé $Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$.

Maintenant pour estimer la température curie, celle-ci calculée et satisfait l'équation :

$$T_C = -\frac{1}{3k_B} \Delta E_{FM-AFM}$$

ou k_B désigne la constante de Boltzmann, et ΔE_{FM-AFM} est la différence entre les énergies totales des super-cell ordonnées FM et AFM, cette différence est négative indiquant que l'état fondamental préféré est le FM. La valeur T_C atteignant 515,99K signifiant que le composé est un candidat potentiel dans les applications spintroniques.

Compounds	a	b	c	α	β	γ
GaN	3.189	3.189	5.185	90	90	120
Ref.47	3.156	3.156	5.148	90	90	120
Ref.46	3.190	3.190	5.189	90	90	120

Tableau1 : les parametres de maille a,b,c en Å, α , β , γ .

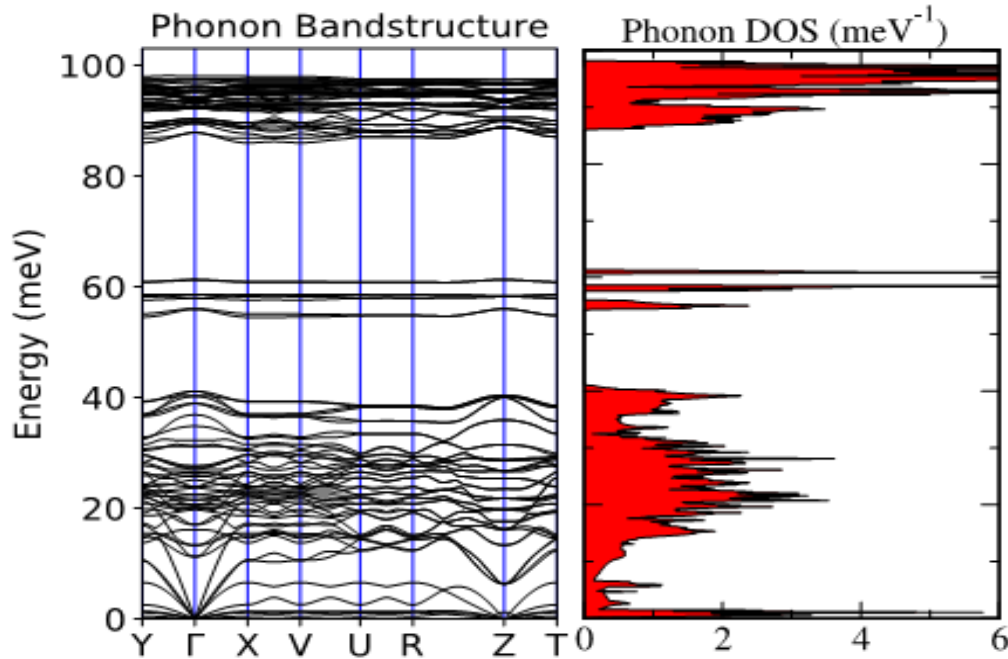


Figure 1 : Calcul phonon pour la bande de structure et Densité d'états (DOS).

IV.2 Les propriétés électroniques et magnétiques.

Premièrement, nous avons calculé les propriétés électroniques du GaN, à la fois non dopé et dopé avec des impuretés doubles, en utilisant WIEN2K au sein de deux approximations fonctionnelles GGA et mBJ. Les propriétés électroniques ont été analysées, en calculant la structure de bande, la densité d'états totale et partielle (DOS), dans les deux approximations GGA et TB-mBJ, sont illustrées sur les figures (2,3). Nous avons clairement vu que le système GaN non dopé révèle un comportement semi-conducteur avec une bande interdite directe de 2,10 eV de GGA, et 3,30 eV de mBJ mesuré le long de la symétrie $\Gamma - \Gamma$, qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques précédentes [129, 130]. De plus, le maximum de bande de valence remplie (VBM) et le minimum de bande de conduction vide (CBM), sont situés au point Γ , qui a révélé la probabilité de transition électronique directe. La bande interdite directe pour le GaN dopé avec des impuretés doubles est de 2,54 eV. Nous avons vu qu'en introduisant le couple (Gd, Sm) dopé, la bande interdite énergétique devient plus petite pour le composé. A notre connaissance, le rétrécissement de la bande interdite peut être dû à l'effet synergique des impuretés Gd/Sm.

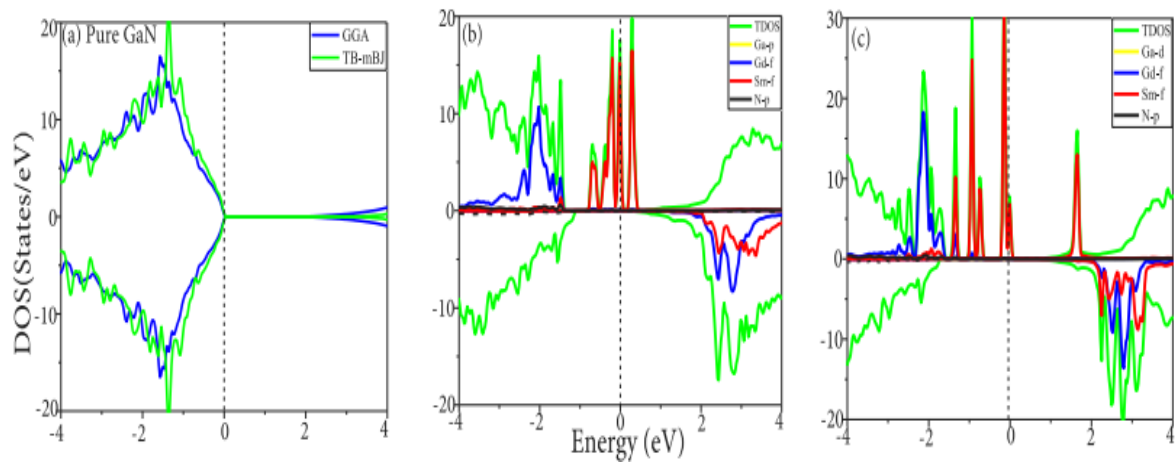


Figure 2 : (a) Densité totale d'états (DOS) du GaN pur de GGA et TB-mBJ, DOS total-partiel de $Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$: (b) GGA et (c) TB-mBJ (Tous les calculs fait à partir de WIEN2K)

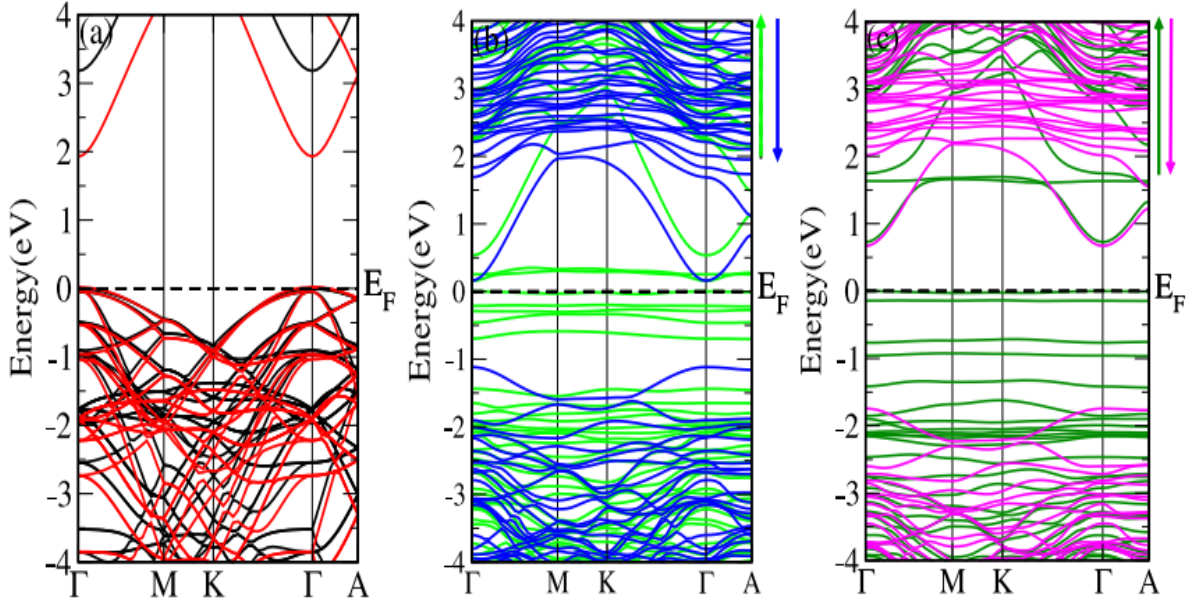


Figure 3 : (a) Structure de bande de GaN pur de GGA, TB-mBJ (b) Structure de bande de $Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$ de GGA ($\uparrow \downarrow$) et (c) Structure de bande de $Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$ de TB-mBJ ($\uparrow \downarrow$) tous les calculs ont été effectués en utilisant WIEN2K.

Nous allons maintenant discuter la densité totale et partielle d'états (TDOS) et (PDOS), et la structure de bande de $Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$, avec la polarisation de spin de VNL-ATK [voir Fig. (4,5)]. D'après la figure 4(a, b), nous pouvons voir que la densité totale de l'état est de nature antisymétrique avec une amplitude différente d'états de spin-up et de spin-down. Le canal de spin-up présente un comportement métallique, la bande dispersée étant principalement due à l'orbitale Sm-f. Alors que la présence de la bande interdite d'énergie dans le spin down est due aux états N-p et Gd-f, respectivement. Ce comportement particulier du semi-conducteur avec une polarisation de spin de 100 % à (E_F), donne une caractéristique de demi-métallité ferromagnétique. De plus, on sait d'après la figure 3 (a) que le GaN pur est un système de type p, après dopage avec des impuretés doubles, le niveau de Fermi pénètre la bande de conduction, produisant un semi-conducteur de type n.

D'autre part, le dopage du GaN par des impuretés doubles, de nouveaux états sont formés. Premièrement, dans le spin up du canal, nous avons vu trois états. L'un situé en dessous du niveau de Fermi (pour Sm et Gd) est complètement rempli, l'autre est un état à moitié rempli de Sm, et le troisième est l'état vide dans la bande de conduction pour Sm (au-dessus de E_F). Deuxièmement, dans le canal spin-down, les états d'énergie dus à Sm et Gd sont pour la plupart

vides, et placés dans la bande de conduction. De plus, les états d'oxydation des ions du couple sont les mêmes pour les deux dopés Gd et Sm. Ce résultat indique qu'il n'y a aucune indication de double échange de Zener (absence de transfert de charge).

D'après la figure [4(a-c),5(a-c)], nous avons vu que le rôle principal de DFT-1/2 et GGA+U est d'améliorer la bande interdite. Les résultats obtenus ont révélé que les états d'énergie de Gd-4f dans l'état de spin-up sont suffisamment bas, et situés au sommet de la bande de valence et complètement remplis, tandis que Sm produit des états à la moitié du gap, et partiellement remplis.

Cependant, dans le cas du canal spin-down, les états 4f du couple de terres rares sont vides et se chevauchent avec le bas de la bande de conduction. La figure 4(c), montre la densité totale d'états (DOS), et les états 4f de Gd et Sm. Contrairement à d'autres résultats, l'introduction de $U=6.0$ eV [126, 127] avec GGA comme GGA+U pour traiter les orbitales Gd-f et Sm-f fortement corrélées a ouvert la bande interdite dans les deux canaux.

Il ressort clairement du tableau 2, que les moments magnétiques totaux calculés dans GGA, mBJ, DFT-1/2 et GGA+U sont de 11,98 μ_B , 12,00 μ_B , 12,01 μ_B et 12,01 μ_B , respectivement. Les moments partiels de Sm et Gd sont présentés dans le Tableau2. Par conséquent, peut être considéré le mécanisme d'échange p-f responsable du ferromagnétisme dans le GaN co-dopé (Sm, Gd).

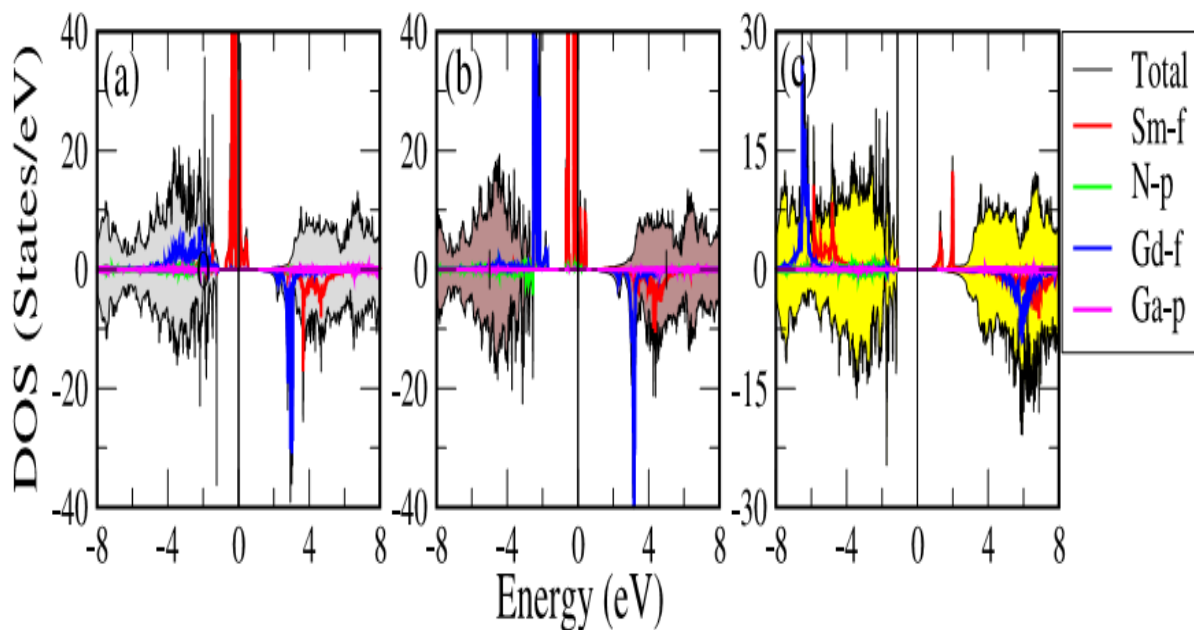


Figure 4 : Densité d'états (DOS) de $Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$ calculée à partir de VNL-ATK : (a)GGA (b) DFT-1/2 et (c) GGA+U.

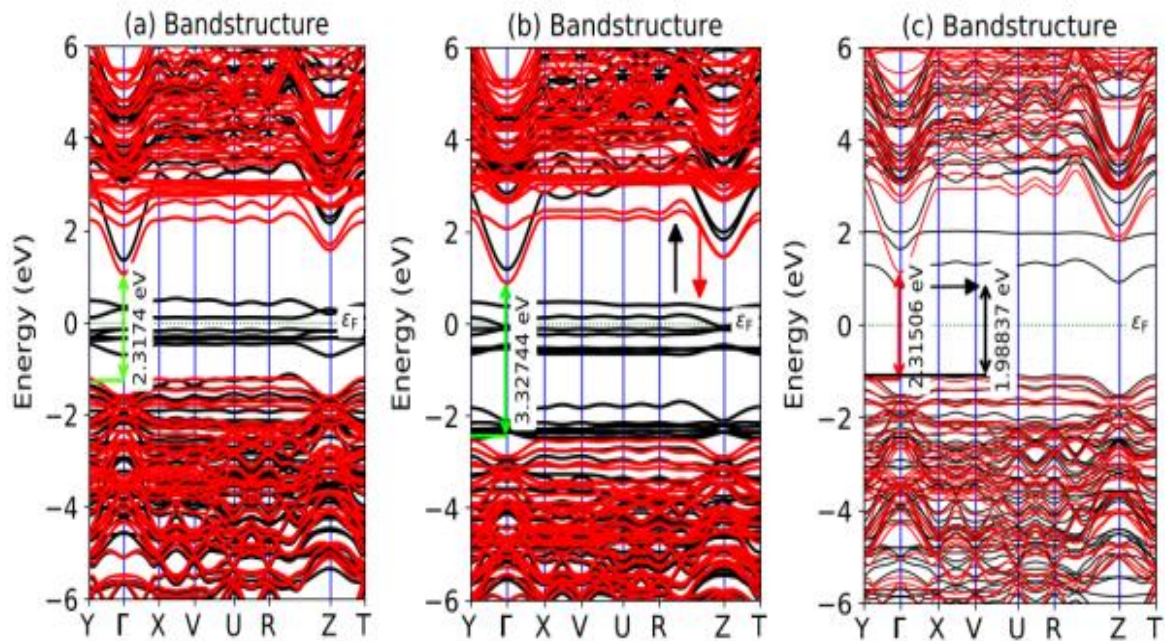


Figure 5 : Structures de bande de $Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$ calculées à partir de VNL-ATK : (a)GGA (b) DFT-1/2 et (c) GGA+U ($\uparrow \downarrow$).

Eléments	WIEN-mbj	ATK-GGA	ATK-DFT-1/2	ATK-DFT+U
Gd	6.663	7.127	7.089	7.332
Sm	4.676	5.286	5.128	5.247
Total	12.001	12.014	12.014	12.014

Tableau 2 : Moments magnétiques partiels et totaux calculés de $Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$ en (μB).

IV.3 Les propriétés optiques.

IV.3.1 Le coefficient d'absorption

Pour explorer l'interaction entre les ondes électromagnétiques, et les matériaux de surface, la transmittance optique, le coefficient d'absorption, et la réflectivité du GaN pur et dopé avec des impuretés doubles (Gd, Sm), en utilisant l'approche TB-mBJ sont tracés. On peut noter que la correspondance entre ces paramètres signifie l'idée que toute la puissance incidente est soit réfléchi, absorbée ou transmise $R+A+T=1$, où A, T et R désignent l'absorption optique, la transmittance et la réflectivité respectivement.

L'excitation d'un électron de la bande de valence, à travers l'intervalle de la bande interdite vers la bande de conduction et à l'état vide, doit être passée par l'absorption des photons de la lumière sous forme d'énergie. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, est un paramètre qui indique la

puissance absorbée dans une unité de longueur de solide, lorsque l'onde électromagnétique traverse une épaisseur unitaire du solide.

Les spectres d'absorption pour nos matériaux, en utilisant l'approximation TB-mBJ. Comme illustré sur la figure 6, le coefficient d'absorption présente une valeur plus élevée dans le domaine ultraviolet après dopage avec des impuretés doubles (Gd, Sm), car certaines transitions entre la valence et la bande de conduction se produisent dans le domaine ultraviolet.

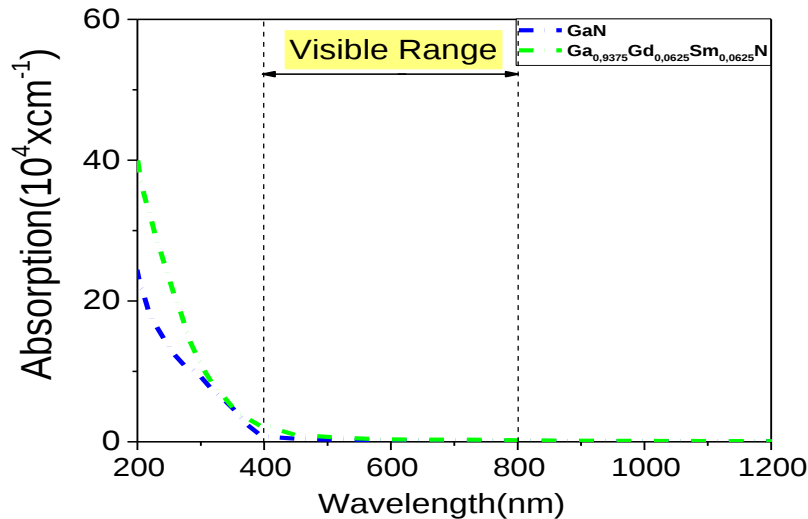


Figure 6 : le coefficient d'absorption de GaN et $Ga_{0.9375}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$ Obtenu avec le potentiel TB-mBJ.

IV.3.2 La réflectivité et la transmittance.

La figure 7 représente la transmittance optique, et la réflectivité en fonction de la longueur d'onde du GaN pur et de l'alliage $Ga_{0.9375}Sm_{0.0625}Gd_{0.0625}N$. On peut affirmer qu'un bon conducteur transparent se caractérise par une transmittance élevée, et une faible réflectivité dans la large gamme de longueurs d'onde. D'après les figures, on voit clairement que la transmittance moyenne est améliorée par rapport à la lumière visible, infrarouge, et une partie de la région ultraviolette, elle atteint une valeur élevée de 80%. Cependant, la réflectivité a un faible pourcentage de près de 15 % dans le domaine de la lumière visible, et IR, pour du GaN dopé avec des impuretés doubles de terres rares. Ce résultat démontre que le dopage du matériau avec des impuretés doubles de terres rares, pourrait être une méthode appropriée, dans l'idée d'élaborer un nouvel conducteur transparent, et de l'utiliser dans diverses applications parmi lesquelles, le domaine photovoltaïque et optoélectronique.

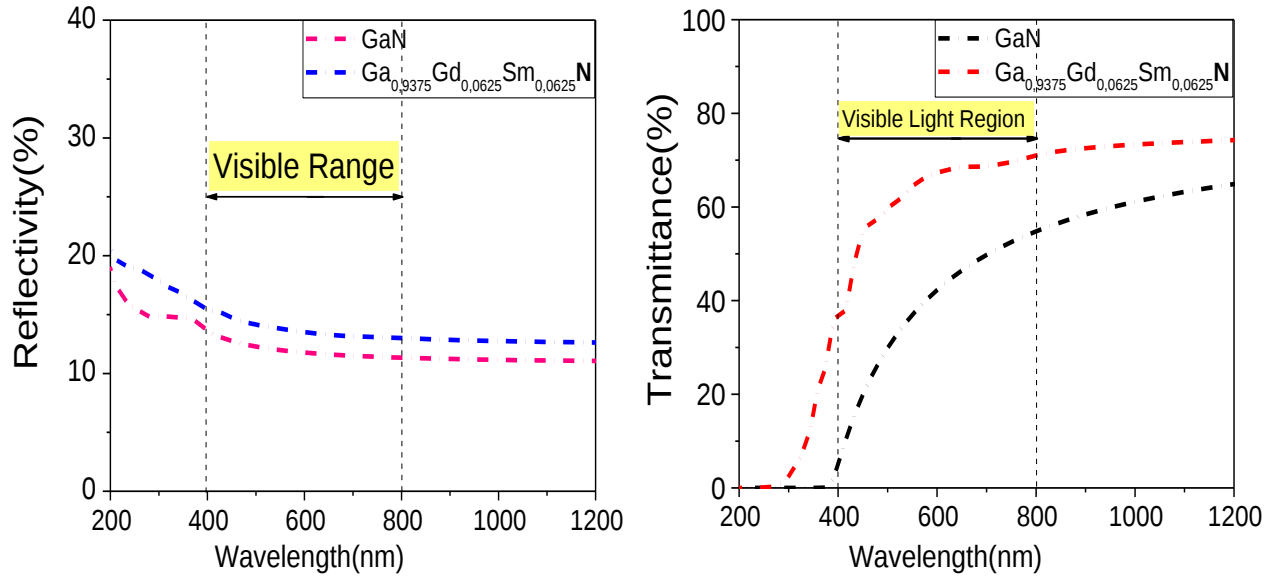


Figure 7 : la reflectivité et la transmittance de GaN et $Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$ obtenu avec le potentiel TB-mBJ.

IV.4 Les propriétés de transport.

De bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck, et une conductivité électrique élevés, et par ailleurs une conductivité thermique faible. Ils présentent l'avantage d'être peu encombrant et peu coûteux. Les métaux simples, sont de mauvais thermoélectriques et la mise au point de matériaux thermoélectriques suffisamment performants pour envisager des applications est récente, et fait appel à des composés assez complexes. Les meilleurs comportements thermoélectriques sont obtenus avec des matériaux peu conducteurs, mais non isolants électriquement, et très mauvais conducteurs de la chaleur. Ce sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs.

Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité), ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération), ainsi l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique et réciproquement.

Dans cette section, basée sur la théorie semi-classique de Boltzmann, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques. L'énergie de bande obtenue en utilisant l'approche TB-mBJ, est une entrée clé dans la détermination de la partie électronique des paramètres thermoélectriques, à partir de la méthode d'approximation de bande rigide (RBA) dans un temps de relaxation constant. Le code BoltzTrap est le package disponible gratuitement pour estimer les propriétés de transport.

Ici, pour découpler les paramètres thermoélectriques du temps de relaxation constant, nous avons utilisé $\tau = 10^{-14}s$ comme indiqué dans le manuel d'utilisation [131].

$Ga_{1-x}RE_xN$.

La Fig.12 (a), affiche la variation de coefficient Seebeck en fonction de l'énergie potentielle chimique, qui est un paramètre thermoélectrique important pour permettre un aperçu d'un thermocouple. Le coefficient Seebeck est directement lié au gradient de l'énergie électronique à proximité de l'énergie fermi. La valeur positive du (s) (coefficient Seebeck) pour pure GaN montre une caractéristique de type P. Ce résultat est en relation étroite avec le résultat concernant la structure de bande, et la densité totale des états. La valeur la plus élevée de $S = 3 \times 10^{-3} (V/K)$ est obtenue à 300 à 500 K pour type P et $\sim 2.8 (V/K)$ pour type N pour une plage de température similaire.

Comme indiqué précédemment, le GaN pure une faible conductivité électrique [132]. Afin d'améliorer la conductivité électrique, le GaN a été dopé par des éléments de terres rares (Gd, Sm). Après avoir introduit les doubles impuretés (Gd, Sm) la conductivité a significativement amélioré sur la plage de température [Fig.12 (b)]. La valeur maximale de σ atteint jusqu'à $5.5 \times 10^7 (\Omega m)^{-1}$. Ce comportement peut être attribué aux états 4f de Sm Atome présenté dans la bande de conduction. Il convient de noter que pour les applications conductrices transparentes, la conductivité du GaN dopé de type n est plus préférable à celle du GaN dopé de type p.

La figure 12(c) montre la conductivité thermique (k_e). Nous signalons que k_e augmente avec l'augmentation de la température et la valeur la plus élevée de k_e est $5 \times 10^2 (W / MK)$ à 900 K. Le facteur de puissance (PF) est un paramètre crucial présenté à la figure 12 (d), qui montre une augmentation linéaire de sa valeur avec l'augmentation de la température. Le PF augmente linéairement de $0,5 \times 10^{-2}$ à $6,5 \times 10^{-2} (W / mK^2)$. A la température ambiante ($T = 300K$) PF atteint la valeur $1,5 \times 10^{-2}$. Ces résultats sont très similaires à d'autres résultats théoriques de matériaux thermoélectriques [133]. Par conséquent, cette amélioration remarquable de PF avec co-dopage de Sm et Gd, rend le composé $Ga_{0.875}Gd_{0.0625}Sm_{0.0625}N$ un matériau thermoélectrique potentiel [134- 136].

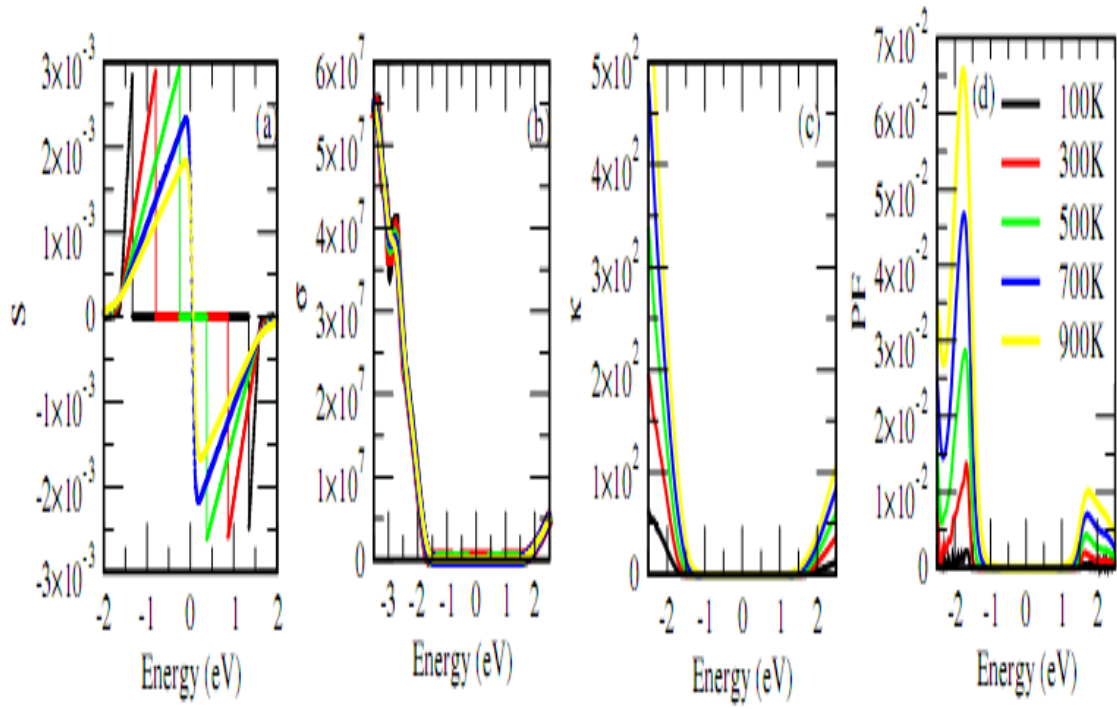


Figure 12: (a) Coefficient Seebeck (V / K) (b) Conductivité électrique σ (Ωm) $^{-1}$ (c) conductivité thermique k_e (w / mK) et (d) facteur de puissance PF (W / MK^2)

Conclusion

Pour résumer, nous avons mis en lumière la structure électronique, les propriétés de transport magnétique, et optique des systèmes GaN dopés aux terres rares ayant des structures en Wurtzite. Une analyse approfondie a été effectuée en utilisant les méthodes de calcul des premiers principes comme le formalisme GGA, TB-mBJ, GGA + SOC et GGA + U. Notre matériau GaN dopé avec des éléments (RE) présente un comportement demi-métallique avec 100% de spin polarisation au niveau de Fermi à partir des approches GGA, TB-mBJ et GGA + SOC.

Un grand écart d'énergie, et un large moment magnétique ont été établis avec des concentrations de 6,25%, 12,5%. Le mécanisme qui contrôle le ferromagnétisme dans ces alliages a été proposé en fonction de la localisation du niveau de Fermi dans la bande interdite due à une f-orbitale dispersée.

Fait intéressant, la bande interdite ouverte GGA + U ($U = 6,0$ eV) dans les deux canaux de spin avec un DOS antisymétrique donnant lieu à une valeur entière exacte d'un moment magnétique total, prédisant les caractéristiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Cependant, dans le cas du système dopé Eu, le résultat du moment magnétique total est très élevé dans SOC par rapport à GGA + U et TB-mBJ.

L'effet du dopage RE sur GaN sur les propriétés optiques a également été examiné. L'absorption optique augmente dans l'ultraviolet (UV), en particulier dans la longueur d'onde de 200 à 400 nm, et dans la lumière visible, et la transmittance atteint la valeur de 80%. Cependant, la conductivité électrique et le facteur de puissance ont tous deux été améliorés, en particulier pour le GaN dopé Pm. Enfin, ces spécifications de matériaux sont considérées comme les meilleures qualités importantes requises par les applications spintroniques et optoélectroniques. La structure électronique montre que le dopage du GaN par des impuretés doubles présente un comportement demi-métallique ferromagnétique avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi. La caractéristique demi-métal ferromagnétique (HMF) peut être attribuée aux états 4f des atomes dopés Sm et Gd. Nous avons également obtenu les propriétés optiques des systèmes purs et dopés. Le GaN dopé aux terres rares a illustré une grande transmission optique d'environ 80% dans la région UV-IR. Dans le même temps, il a montré une faible absorption et une réflectivité de près de 15 % dans ces régions. Les propriétés de transport telles que la conductivité électrique et le facteur de puissance sont améliorées pour les doubles impuretés dopées GaN. Ces découvertes suggèrent que le GaN dopé aux terres rares est un matériau

$Ga_{1-x}RE_xN$.

conducteur transparent approprié. Ainsi la présence de propriétés électroniques et optiques aussi remarquables est essentielle pour les applications de l'optoélectronique et des cellules solaires.

Outline

[Abstract](#)

[Keywords](#)

1. Introduction

2. Computational detail

3. Result and discussion

4. Conclusion

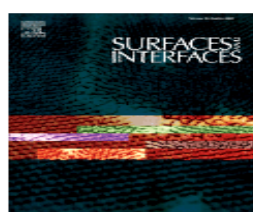
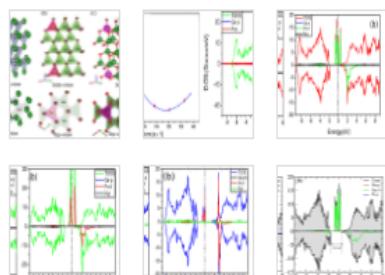
[CRediT authorship contribution statement](#)

[Declaration of Competing Interest](#)

[References](#)

[Show full outline](#) 

Figures (13)



ISSN: 2468-0230



Surfaces and Interfaces

Volume 24, June 2021, 101051



Electronic, magnetic, optical and transport properties of wurtzite-GaN doped with rare earth (RE= Pm, Sm, and Eu): First principles approach

E. Maskar ^a, A. Fakhim Lamrani ^a, M. Belaiche ^a, A. Es-Smairi ^b, M. Khuili ^c, Samah Al-Qaisi ^d, Tuan V. Vu ^{e, f}, D.P. Rai ^{e, f} 

[Show more](#) 

 [Share](#)  [Cite](#)

<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101051>

[Get rights and content](#)

Abstract

A density functional theory (DFT) and semiclassical Boltzmann transport

Surfaces and Interfaces

[> Elsevier Physics homepage](#)

Publishing options:  Open Access  Subscription 

 [Guide for authors](#) [Track your paper](#) 

Editors [> Editorial board](#)

Dr. Mihaela Baibarac, PhD, Prof. Mircea Chipara, PhD, Prof. Dr. Hong Deng, PhD, Dr. Jinwei Gao, PhD, Prof. Zhenping Qu, PhD, Dr. Klaus Zimmer, PhD...

The journal *Surfaces and Interfaces* publishes new, original, up to date, and scientifically interesting topics in all research areas on surfaces and interfaces.

The journal aims at being a fast and efficient platform for disseminating scientific

[Read full aims & scope](#)

 CiteScore 
4.8 

 Impact Factor 
4.837 

 Acceptance Rate 
25% 



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mssp



Full length article

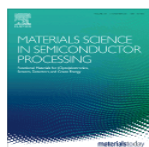
A DFT study of electronic, magnetic, optical and transport properties of rare earth element (Gd, Sm)-doped GaN material

E. Maskar^a, A. Fakhim Lamrani^a, M. Belaiche^a, A. Es-Smairi^b, Tuan V. Vu^{c,d}, D.P. Rai^{c,d,*}

^aNanomaterial and Nanotechnology Unit, E. N. S. Rabat, Energy Research Center, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, B.P. 1014, Morocco

^bLaboratory of Physics of Condensed Matters and Renewables Energies, Hassan II University, Faculty of Sciences and Technologies, B.P. 146, 20650 Mohammedia, Morocco

^cDivision of Computational Physics, Institute for Computational Science, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Viet Nam



ISSN: 1369-8001

Materials Science in Semiconductor Processing

Functional Materials for (Opto)electronics, Sensors, Detectors, and Green Energy.

Publishing options: [OA](#) Open Access [S](#) Subscription

[Guide for authors](#) [Track your paper](#) [Order journal](#)

Submit your paper



The Impact Factor of this journal is 3.927, ranking it 65 out of 273 in *Engineering, Electrical & Electronic*



With this journal indexed in 3 international databases, your published article can be read and cited by researchers worldwide

[View articles](#)

Editor in Chief > [Editorial board](#)



Professor Kuan Yew Cheong

Materials Science in Semiconductor Processing provides a unique forum for the discussion of novel processing, applications and theoretical studies of functional materials and devices for (opto)electronics, sensors, detectors, biotechnology and green energy.

[Read full aims & scope](#)

[CiteScore](#)
5.9

[Impact Factor](#)
3.927

[Acceptance Rate](#)
25%

[Top Readership](#)
CN US IN

CHAPITRE IV

Études Des Propriétés

Magnétiques, Optiques, et de Transports Des DES

Doubles Pérovskites Bi_2CrMO_6 (M=Zn, Ni)

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, et thermodynamiques, magnétiques, optoélectroniques, et de transport des deux doubles pérovskites: Bi_2CrMO_6 (M=Zn, Ni). En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k, et les équations semi-classiques de Boltzmann.

Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par différentes approximations GGA-PBE, et TB-mBJ.

Nos estimations de propriétés élastiques pour les composés $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$, ont révélé une stabilité mécanique, et un comportement ductile pour les matériaux considérés (car $B/G > 1,75$), où B et G ont défini le module de compression et le module de cisaillement.

Les propriétés magnétiques des complexes Bi_2CrMO_6 (M=Zn, Ni), nous donnent une valeur entière de moment magnétique total, qui est due principalement au moment magnétique du métal de transition Cr. Pour les propriétés électroniques, nos résultats indiquent que ces composés possèdent un caractère demi-métallique ferromagnétique.

Finalement, les propriétés optiques ont été déterminées, et cela est dû à la nature de gap trouvé et corrigé en utilisant la TB-mBJ. Le résultat trouvé montre que ces doubles perovskites peuvent être utilisées efficacement dans les dispositifs optoélectroniques.

En analysant les propriétés thermoélectriques à base de l'équation de transport semi-classique de Boltzmann à température ambiante, le facteur de mérite (ZT) se rapproche de la valeur de référence de 1. Le facteur de puissance (PF) est calculé, le composé $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ a une grande valeur de presque $\sim 1.2 \times 10^{12} \text{W/m.K}^2.\text{s}$

INTRODUCTION

La spintronique est une technique qui exploite la propriété quantique du spin des électrons, dans le but de stocker des informations. L'avancement dans le domaine de la spintronique a fourni une forte motivation vers la recherche des prometteurs demi-métaux (HM: Half métallique). Depuis sa découverte au début des années 1980 [137], plusieurs composés demi métallique ont été étudiés à la fois théoriquement et expérimentalement, tels que des oxydes ferromagnétiques les alliages Heusler, les pérovskites et les doubles pérovskites [138-145]. Malgré les efforts de divers groupes de recherche scientifique, le domaine du couplage spintronique avec l'optoélectronique reste presque inexploré. La combinaison des propriétés électriques et optiques, offre des possibilités de contrôle du courant électronique ou des transitions optiques [146].

La double pérovskite magnétique a attiré l'attention d'une recherche rigoureuse en raison de ses applications dans deux domaines principaux : la spintronique et l'optoélectronique. Les matériaux demi-métalliques sont particulièrement bien adaptés aux applications de manipulation de mémoire informatique, d'enregistrement magnétique, de mesure de source d'électrons à un seul spin, et de capteurs magnétiques à haute efficacité [147, 148]. Nous avons calculé les constantes élastiques, ainsi que les caractéristiques électroniques, optiques et thermoélectriques en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [149], et la théorie semi-classique du transport de Boltzmann (BTE). A 300K (température ambiante), nous avons les meilleures performances thermoélectriques avec un facteur de mérite (ZT) de 0.973 pour $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$, et 0.989 pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$. A notre connaissance, il n'existe pas de données sur les caractéristiques élastiques, optiques, ou de transport des composés tétragonaux $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$.

Ce chapitre traite les différents résultats obtenus, concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, et de transport des doubles pérovskites Bi_2CrMO_6 (M=Zn, Ni).

A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de densité fonctionnelle. Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation de nos résultats ainsi qu'à leur comparaison avec certains travaux théoriques disponibles dans la littérature.

PROCEDURE DE CALCUL

Les calculs de base de notre recherche ont été réalisés, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentée avec potentiel complet (FP-LAPW), qui est implémentée dans le code Wien2k. Basé sur les premiers principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [150, 151].

La fonction d'échange-corrélation a été calculée par l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans le schéma de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [152]. Puisque la GGA-PBE sous-estime généralement la bande interdite des matériaux, nous avons utilisé le potentiel de Becke-Johnson modifié de Tran-Blaha (TB-mBJ) [153], qui a montré une amélioration efficace de calcul de la plupart des propriétés, et plus particulièrement les propriétés électroniques et optiques [154].

Dans la méthode (FP-L APW), La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul :

1- Les rayons de Muffin-tin (RMT), donnés en unités atomiques (u.a). Le choix des RMT est basé sur deux critères :

- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons dans la sphère (Muffin-tin).
- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

2- Le nombre de points k (Kpt), considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

3- Le paramètre de coupure $R_{Kmax} = R_{MT} \times K_{max}$, R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

Les calculs sont performés par une expansion des fonctions d'onde jusqu'à $l_{max} = 10$ à l'intérieur de muffin-tin, tandis que la densité de charge de Fourier a été étendue jusqu'à $G_{max} = 14(a.u)$, et en série de Fourier dans la région interstitielle. Les ondes planes sont limitées à $R_{MT}K_{MAX} = 7$ (où R_{MT} est le plus petit des rayons de la sphère atomique et K_{MAX} est la valeur maximale du vecteur d'onde K).

Nous avons choisi les rayons muffin-tin (RMT) pour Bi₂CrZnO₆ est égale à : $R_{MT}^{Bi} = 2.5 a.u.$, $R_{MT}^{Cr} = 1.84 a.u.$, $R_{MT}^{Zn} = 2.01 a.u.$, et $R_{MT}^O = 1.66 a.u.$ et pour le composé Bi₂CrNiO₆, $R_{MT}^{Bi} = 1.95 a.u.$, $R_{MT}^{Cr} = 1.86 a.u.$, and $R_{MT}^O = 1.68 a.u.$

Le nombre de points k utilisé pour échantillonner la première zone de Brillouin est égale à : $12 \times 12 \times 12$, $28 \times 28 \times 7$, $54 \times 54 \times 3$ k-points pour les calculs électroniques, optiques, et thermoélectriques respectivement, suffisante pour converger l'énergie totale.

Ces paramètres sont trouvés adéquats pour atteindre la convergence avec une tolérance énergétique, et la densité de charge avec une précision de 10^{-6} Ry.

I. Propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques.

I.1 optimisation des structures et positions de wyckoff

La détermination des propriétés structurales est une première étape fondamentale dans tout Calcul. Les doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ cristallisent dans la phase tétragonale (groupe spatial I_4/mmm). Les structures cristallines d'équilibre de ces doubles pérovskites sont représentées sur la figure 1. Pour ces deux structures, le tableau 1 montre les emplacements occupés de Wyckoff.

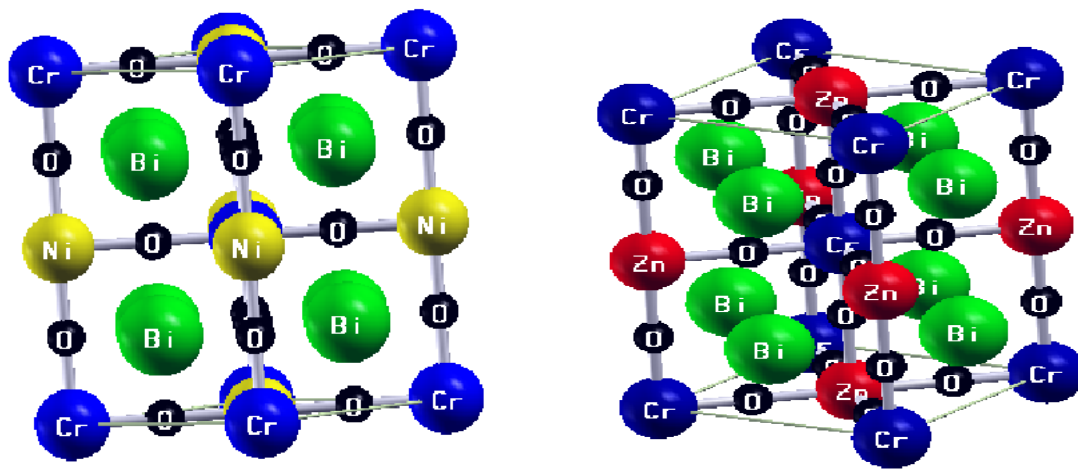


Figure.1 : structure cristalline des doubles perovskites dans la phase tetragonal $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b).

Wyckoff positions.	$\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$					$\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$				
	Bi	Cr	Zn	O_1	O_2	Bi	Cr	Ni	O_1	O_2
x	0	0	0	0	0.2587	0	0	0	0	0.2526
y	0.5	0	0	0	0.2587	0.5	0	0	0	0.2526
z	0.75	0	0.5	0.2414	0.5	0.75	0	0.5	0.2473	0.5

Tableau 1 : les Positions de Wyckoff des deux doubles perovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b).

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire de chaque composé, par utilisation de l'équation de Birch-Murnaghan [155], afin de trouver les paramètres structuraux à l'équilibre.

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés sont représentées dans la figure 2, Les résultats obtenus pour les paramètres du réseau sont illustrés dans le tableau 2. Les deux matériaux présentent une concordance parfaite des paramètres structuraux avec d'autres travaux.

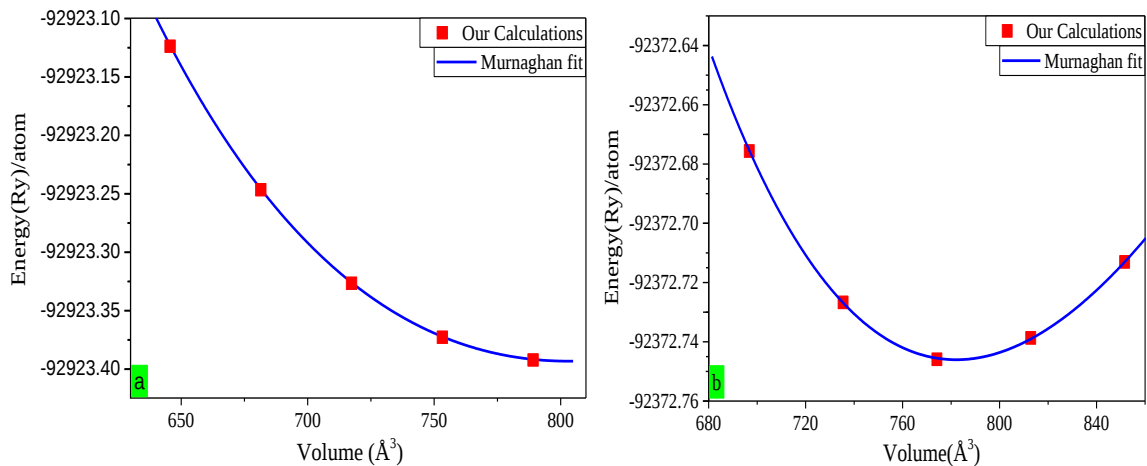


Figure.2 la variation de l'énergie totale en fonction du volume ; méthode GGA-PBE

Pour les deux doubles pérovskites (a) $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et (b) $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$.

$\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$				$\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$	
Méthode	Ref	a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)
Notre calcul		5.5103	7.8428	5.4779	7.7228
Autre calcul	[43]	5.505	7.7950	5.453	7.7159

Tableau 2 : les paramètres de maille des deux structures $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$.

I.2 les constantes élastique et stabilité thermodynamique des doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$.

Le comportement du cristal aux forces appliquées de l'extérieur détermine les caractéristiques élastiques et mécaniques du matériau [156]. Les propriétés élastiques d'un matériau jouent un rôle important, puisqu'elles fournissent des informations utiles sur le comportement mécanique, et dynamique des cristaux : La rigidité, la stabilité, la ductilité, et l'anisotropie ne sont que quelques-unes des propriétés que les constantes élastiques peuvent révéler sur les matériaux [157].

Vu que les composés étudiés ont une structure tétragonale, elles possèdent six constants élastiques indépendants. Ces constantes nommées : $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$. La stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement proposée par Born [158]. Dans un

système tétragonal, la stabilité mécanique nécessite que les six constantes indépendantes obéissent aux conditions de Born suivante :

$$C_{11} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{66} > 0, \quad C_{11} - C_{12} > 0, \quad 2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13} > 0 \quad (1)$$

Il ressort du tableau 3, que les valeurs trouvées pour les C_{ij} des deux doubles pérovskites obéissent à ces conditions, indiquant ainsi la stabilité mécanique pour ces deux structures.

	$C_{11}(\text{GPa})$	$C_{12}(\text{GPa})$	$C_{13}(\text{GPa})$	$C_{33}(\text{GPa})$	$C_{44}(\text{GPa})$	$C_{66}(\text{GPa})$
$\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$	205.54	41.63	332.23	188.98	97.47	114.55
$\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$	164.62	-42.34	447.97	128.68	106.44	110.79

Tableau 3 : Les constantes élastiques (C_{ij}) pour les deux structures $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$.

A partir des constantes élastiques C_{ij} pour un système tétragonal, différentes grandeurs mécaniques peuvent être évaluées. Par exemple : le module de cisaillement G, le module de compressibilité B, et le module de Young E, en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [159-161].

L'approximation de Voigt [159] couramment utilisée est présentée ci-dessous :

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}],$$

$$G_V = \frac{1}{30} (2C_{33} + 4C_{11} - 4C_{13} - 2C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})$$

Pour l'approximation de Reuss [160], B_R et G_R sont définies par l'expression :

$$B_R = [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 4C_{13}^2] / (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}),$$

$$G_R = \frac{15}{18B_V / C_{12} + 6 / (C_{11} - C_{12}) + 6 / C_{44} + 3 / C_{66}} \quad \text{ou} \quad C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 4C_{13}^2.$$

Pour l'approximation de Hill [161] : Hill a montré que les modules d'élasticité de Voigt et de Reuss sont respectivement les limites supérieure et inférieure strictes. B_H et G_H sont définis par l'expression :

$$B_H = \frac{(B_R + B_V)}{2}, \quad G_H = \frac{(G_R + G_V)}{2}$$

A notre connaissance, aucune valeur expérimentale ou théorique pour les constantes élastiques de ces composés n'a été publiée.

Le tableau 4, résume les valeurs calculées le module de cisaillement G, le module de compressibilité B et le module de Young E. Noter que B est une constante qui exprime la résistance d'une substance à la compression. En d'autres termes, les matériaux réagissent aux contraintes, ou aux déformations. Nous avons constaté que le résultat de B pour le $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ est plus important comparé à celui du $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$. Par conséquent, le $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ est plus robuste que le $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ contre la compression. Le module de cisaillement G est un autre paramètre permettant de caractériser la résistance du matériau.

Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les deux matériaux est en général un indicateur significatif, pour catégoriser le comportement de fragilité et de ductilité des matériaux.

Selon Pugh [162], $B/G < 1,75$ indique que le composé est fragile, autrement il est ductile ($B/G > 1,75$). Le tableau 4, permet de classifier nos composés comme des matériaux ductiles car la valeur de B/G est supérieure à la valeur critique ; ce résultat est similaire à l'alliage Mn_2MgGe qui présente un comportement ductile [163]. Malheureusement, il n'existe pas de données expérimentales permettant de comparer les résultats.

		$\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$	$\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$
Module de compressibilité : B(GPa)	Reuss	247.292	273.053
	Voigt	223.581	240.569
	Hill	235.436	256.811
Module de Cisaillement : G(GPa)	Reuss	148.176	148.206
	Voigt	54.828	38.355
	Hill	101.502	93.280
Module de Young : E(GPa)	X	398.779	444.627
	Y	398.779	444.627
	Z	-704.144	-3153.429
B/G		2.31	2.75

Tableau.4 : Valeurs du module de compressibilité(B_{VRH}), module de Cisaillement(G_{VRH}), Le module de Young (E), rapport B/G pour les deux structures $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$.

II. Les propriétés électroniques et magnétiques des $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$.

La densité d'états (DOS), et la structure de bande sont utilisées pour décrire les caractéristiques électroniques. La densité d'état électronique (DOS), est l'une des propriétés électroniques les plus importantes, qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système.

Les deux bandes d'énergie : la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par la bande interdite (gap). Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques, est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure, et la bande de conduction inférieure, cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs.

Le niveau de fermi constitue la ligne de séparation au-dessus de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être vides, et en dessous de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être remplis. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau. En fonction de la largeur des bandes, et la position du niveau de fermi on aura soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant.

La structure de bande est estimée dans la fonction d'échange-corrélation TB-mBJ, qui donne des valeurs de gap assez proche de l'expérimentale (nous avons appliqué le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ), pour éviter la sous-estimation bien connue de l'approximation GGA sur la bande interdite (gap)).

Les bandes d'énergie sont mesurées dans la première zone de Brillouin (1BZ) le long de la haute symétrie $\Gamma\text{-H-N-}\Gamma\text{-P}$ [voir Fig. 3].

Nous remarquons dans la Figure.3 pour ces deux composés ($\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$, et $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$) que le minimum de la bande de conduction, et le maximum de la bande de valence se situent au point de symétrie N. Par conséquent, ces doubles pérovskites ont un gap direct. Il convient de souligner que la bande interdite directe a une propriété spécifique : l'électron est excité rapidement de la bande de valence à la bande de conduction.

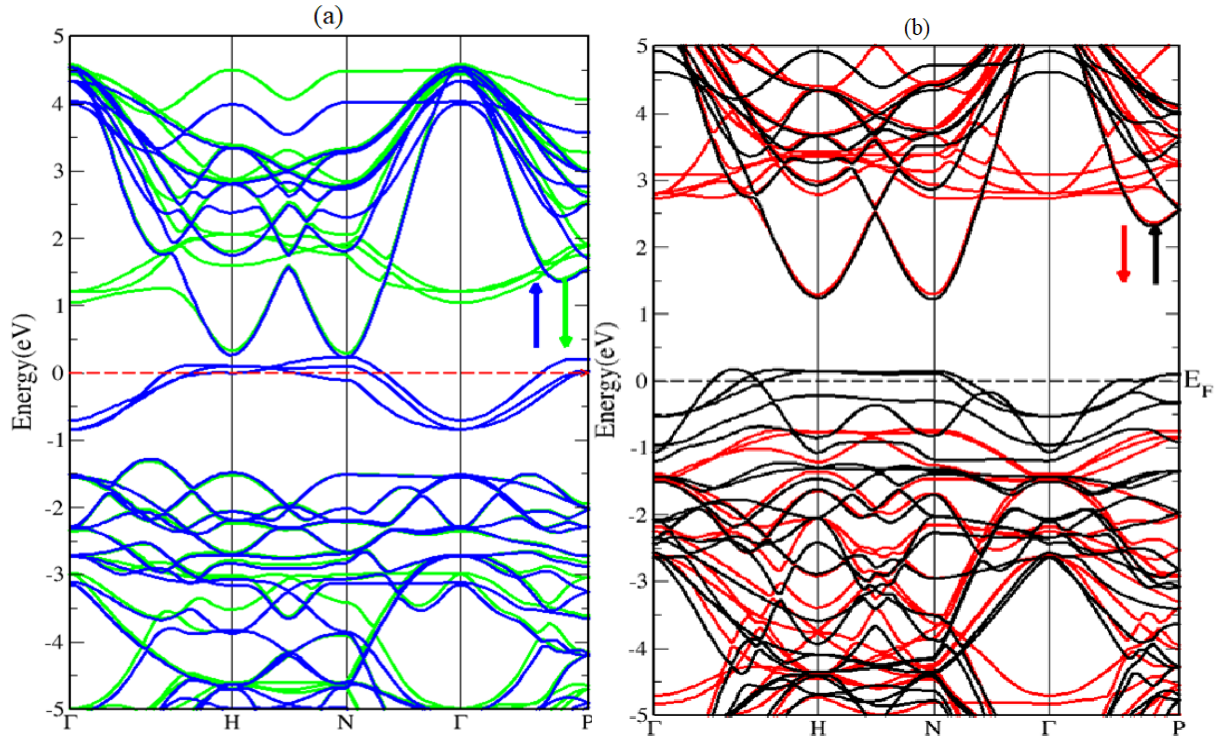


Fig .3 Diagrammes de bande calculés dans la première zone de Brillouin pour (a) $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$, (Spin-down-Vert, Spin-up-Bleu) et (b) $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (Spin-down-Rouge, Spin-up-Noir).

Nous avons observé que les bandes dans la région de valence de $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$, et $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ sont plus plates que la bande de conduction. D'après la théorie de la structure de bande, la masse effective des porteurs est liée à la courbure du bord de la bande. Une bande plus plate indique une plus grande valeur de masse effective, ainsi qu'une mobilité limitée des charges.

La bande interdite a été augmentée de 1,19 à 1,95 eV, et de 0,57 à 2eV pour les deux composés $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$, et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ respectivement avec l'utilisation de TB-mBJ [Tableau 5].

	Energie (Ry)		$m_t(\mu_B)$	E_g (eV)		E_g (exp)	$E_f(\text{Ryd})$
	GGA	TB-mBJ		GGA	TB-mBJ		
$\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$	-92923.357	-92861.185	2.0	1.197	1.950	***	0.5761
$\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$	-92372.710	-92311.003	4.0	0.570	2.004	***	0.6028

Tableau .5 : Valeurs de l'énergie total, moment magnétique total, l'énergie du gap, et l'énergie de Fermi pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$, et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$.

Pour renseigner sur le comportement et le caractère électronique du système, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour nos composés, en utilisant l'approximation GGA.

La figure 4, représente les tracés des courbes TDOS et PDOS obtenues pour les composés $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$, et $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$. Nous pouvons voir que les spins up illustrent le caractère métallique, tandis que les spins down affichent un comportement semi-conducteur. Ces composés présentent le comportement ferromagnétique demi-métallique, avec P=100% de polarisation de spin au niveau de Fermi. Le niveau de fermi E_F étant pris comme référence des énergies des bandes.

Il a été noté que la polarisation de spin 'P' est calculée à partir de la relation suivante : $P = \frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{N_{\downarrow} + N_{\uparrow}} \times 100$, où $N_{\uparrow}$ et $N_{\downarrow}$ sont définis par les densités électroniques pour le spin-up et le spin-down au niveau de Fermi [164].

Il a été noté que le comportement demi-métallique est approprié, et convient à diverses applications technologiques, notamment la manipulation informatique, les capteurs magnétiques à haute efficacité, et l'enregistrement magnétique [165-166]. $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$, et $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ présentent tous les deux un comportement ferromagnétique demi-métallique. L'hybridation conduit à un double échange entre les orbitales O-2p et Cr-3d, responsable possible du ferromagnétisme. Le pic supérieur dans la densité d'états, de -12 à -10 eV, est formé principalement par Bi-6s pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$, de -3 à -1eV provient de la forte hybridation entre : Ni-3d et O-2p ; et de -6 à -3eV provient de la forte hybridation entre : Zn-3d et O-2p. Au niveau de Fermi, l'hybridation est entre le Cr-3d et le O-2p. Nous avons clairement observé que le ferromagnétisme est causé par l'atome Cr. La structure de bande est principalement de type d, bien que les orbitales O-2p aient des contributions significatives, comme le montre la Fig.4. Les combinaisons d'orbitales d et p au niveau de la bande de conduction (CB), peuvent être expliquées par des liaisons sigma-pi (σ - π). La densité d'états entre 1 et 5eV est formée par des états Cr-3d avec un mélange de Bi-6p et O-2p.

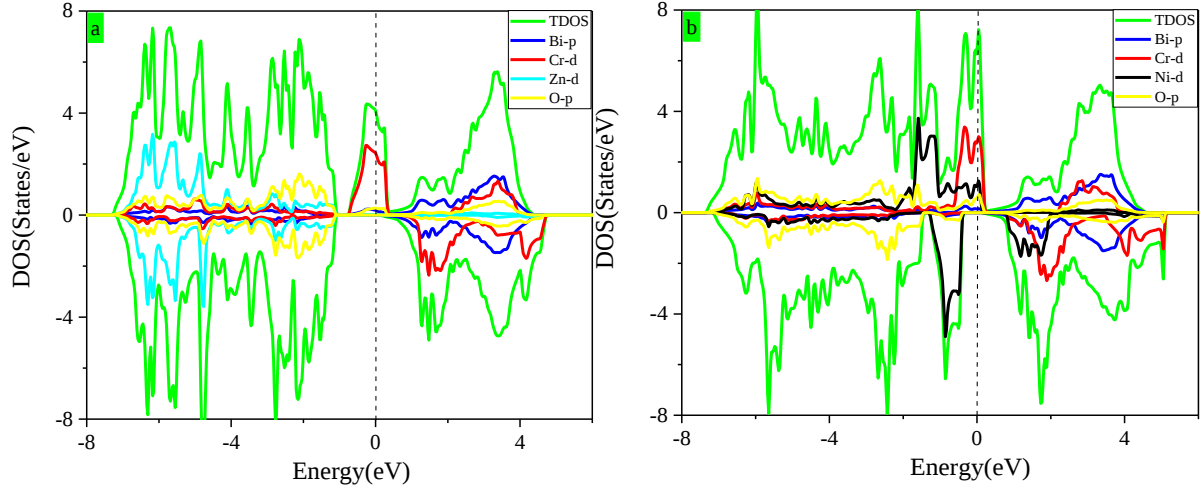


Fig.4 Densités d'états (DOS) total et partielle calculées dans l'approche GGA pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a), et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b). Les DOS pour les spins up (resp. down) sont au-dessus (resp. dessous) l'axe des abscisses. La ligne verticale correspond au niveau de Fermi.

III. Les propriétés optiques.

La lumière interagit avec la matière de différentes manières, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. C'est à dire les propriétés sont dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable. La réponse de la matière à une énergie photonique incidente est due à la transition des électrons entre les bandes de valence et celles de conduction.

Toutes les propriétés optiques sont étudiées en utilisant l'approximation TB-mBJ peut être décrite par la fonction complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

$\varepsilon_1(\omega)$: est la partie réelle, elle traduit l'absorption du matériau, et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$: est liée à la polarisation du milieu.

III.1 L'indice de réfraction et l'énergie de perte de $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$

Nous mentionnons que la quantité $\varepsilon_1(0)$ (à la limite de la fréquence zéro), exprime la constante diélectrique statique. Elle donne un aperçu fondamental de la polarisabilité électronique des matériaux. D'après le modèle de Penn [167], $\varepsilon_1(0) - 1 = (\frac{h\omega_p}{E_g})^2$, une valeur plus importante du gap énergétique E_g donne un $\varepsilon_1(0)$ plus petit, où h est la constante de Planck, et ω_p la fréquence du plasma.

Dans ce calcul, $\varepsilon_1(0) = 6.89$ est supérieur à 1,6 eV pour $\text{Cs}_2\text{LiGaBr}_6$ et 1,7 eV pour $\text{Cs}_2\text{NaGaBr}_6$ [168]. Pour obtenir la valeur de l'indice de réfraction $n(\omega)$, nous avons employé la relation qui est donnée par :

$$n(\omega) = \left(\frac{1}{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right] \right)^{\frac{1}{2}}$$

La connaissance de l'indice de réfraction d'un matériau optique est importante, pour prévoir son utilisation dans des dispositifs optiques tels que: les cellules solaires et les détecteurs à différents usages.

La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ est donnée par la figure 5 pour les deux composés. L'indice de réfraction commence à augmenter avec l'augmentation de l'énergie et atteint la valeur maximale de 3,5, après il diminue fortement pour atteindre sa valeur minimale presque 0,2 pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$. Nous pouvons constater que les deux fonctions ont la même tendance et la même courbure.

L'indice de réfraction statique est donné par la relation $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$, pour les doubles pérovskites $n(0)=2.6$ et $n(0)=8.5$ pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$, et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ respectivement. La valeur maximale approche de 3,5 pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$. A partir de la Fig.6, nous démontrons que $n(0)$ concorde et vérifie bien la relation suivante : $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$.

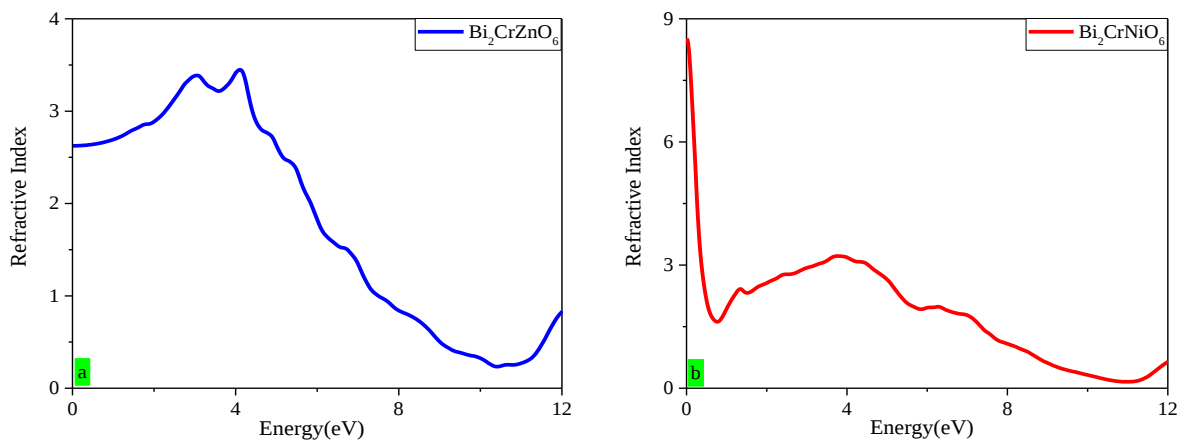


Fig.5 L'indice de réfraction de $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b) obtenu avec l'approximation TB-mBJ.

Dans le processus d'interaction lumière-matière, l'énergie du photon a été perdue en faisant passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Cette perte d'énergie dans la transition des électrons est identifiée par une fonction appelée fonction de perte d'énergie. La relation de la fonction de perte d'énergie est exprimée comme suit :

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}$$

Le pic dans le spectre $L(\omega)$ décrit les caractéristiques du matériau associées à la résonance du plasma. D'après la Fig.6, la perte d'énergie résonante est trouvée à l'énergie 11.8 eV.

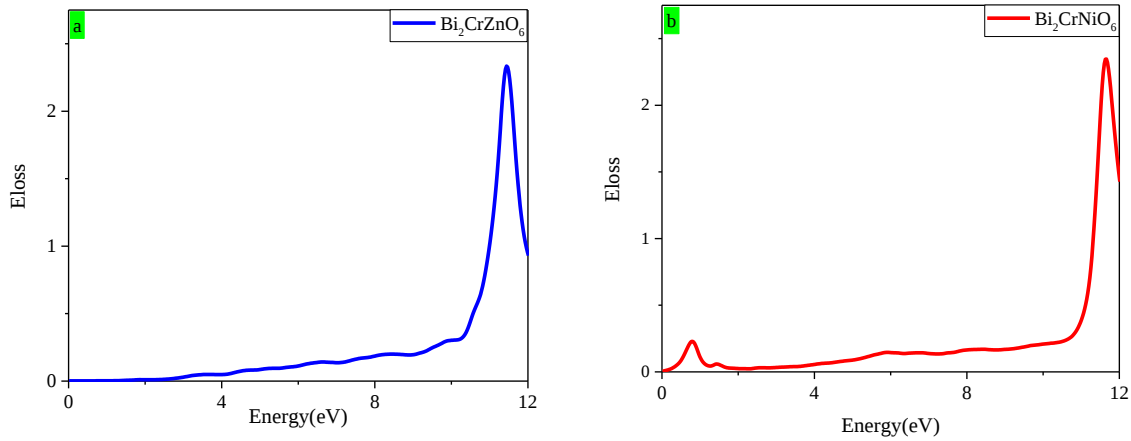


Fig.6 L'énergie de perte de $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b) obtenue avec l'approximation TB-mBJ.

III.2 La réflectivité, la transmittance et le coefficient d'absorption de $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$

Nous calculons la transmittance optique, le coefficient d'absorption, et la réflectivité pour clarifier la dépendance entre les ondes électromagnétiques et le matériau. Il convient de mentionner que $R+T+A=1$. La signification de cette équation est que toute la puissance incidente est soit absorbée, soit réfléchiée, soit transmise, où A, T et R désignent respectivement l'absorption, la transmittance, et la réflectivité optiques. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, et la réflectivité $R(\omega)$ sont calculés à l'aide de ces formules [169]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2}$$

La réflectivité $R(\omega)$ a été obtenue à partir de la formule de Fresnel.

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

Comme le montre la figure 7(a), la structure double pérovskite $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ présente une plus grande valeur d'absorption dans la gamme ultraviolette, et la transmittance atteint 60 % dans les régions de la lumière visible et de l'infrarouge. Cependant, la réflectivité diminue et reste stable dans la gamme de longueurs d'onde entre 300 et 1000 nm.

Les courbes calculées pour les coefficients d'absorption, de réflectivité, et de transmittance et leurs variations pour $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ sont présentées à la Fig.7(b). Ces tracés montrent que le $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ présente une absorption significative dans le domaine de l'ultraviolet.

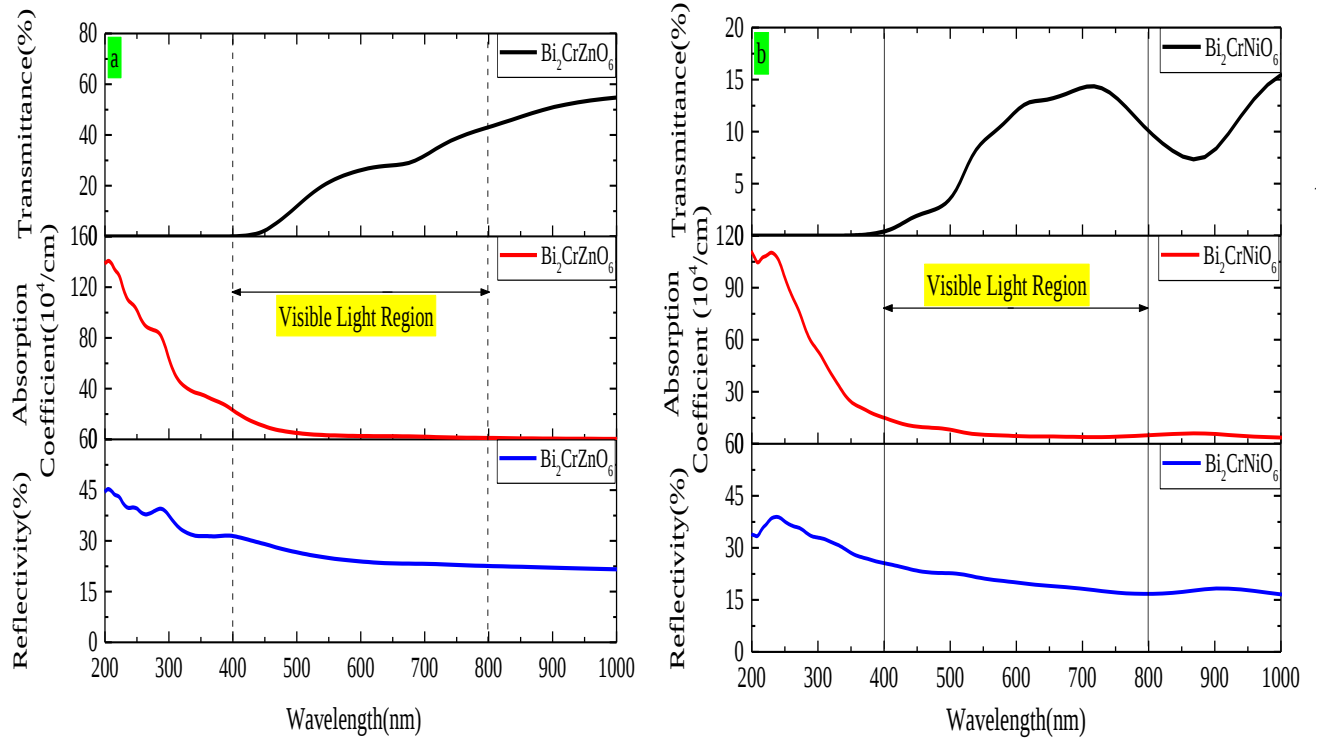


Fig.7 La réflectivité, la transmittance et le coefficient d'absorption de $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b) obtenus avec l'approximation TB-mBJ.

IV. Propriétés de transport.

Les matériaux thermoélectriques convertissent la chaleur perdue en énergie électrique, minimisent les émissions de gaz, et produisent de l'énergie électrique sous une forme relativement propre. Cela offre des matériaux alternatifs aux combustibles fossiles qui peuvent jouer un rôle essentiel dans la crise énergétique [170]. Le code BoltzTrap, qui est interfacé avec WIEN2K, est le paquet le plus approprié pour prédire les propriétés de transport : la conductivité électrique, le facteur de puissance, le facteur de mérite, la chaleur spécifique électronique, et la susceptibilité magnétique de Pauli. En couplant les résultats de l'énergie de bande de TB-mBJ avec la théorie semi-classique de Boltzmann, la partie électronique des propriétés thermoélectriques peut être extraite. La conductivité électrique est tirée de la relation suivante [171] :

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon$$

Où α et β désignent les vecteurs tenseurs, μ est le potentiel chimique, Ω est le volume unitaire de la cellule, f_0 représente la fonction de distribution de Fermi-Dirac, et T est la température absolue. Nous définissons les tenseurs de conductivité projetés en énergie (distributions de transport) par :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i,k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{d\varepsilon}$$

En utilisant le tenseur de conductivité dépendant de k , la relation devient :

$$\sigma_{\alpha\beta}(i,k) = e^2 \tau_{i,k} v_{\alpha}(i,k) v_{\beta}(i,k)$$

où N désigne le nombre de k points sélectionnés dans la zone de Brillouin, $v_{\alpha}(i,k)$ est la composante de la vitesse de la bande, $\tau_{i,k}$ est le temps de diffusion.

IV.1 La conductivité électrique des doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$.

La figure 8 illustre l'évolution de la conductivité électrique en fonction de température T de 200 à 1000K pour les matériaux $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$. On voit clairement une augmentation significative de σ/τ au-delà de 600K pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et au-delà de 300K pour $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$. Le caractère demi-métallique des composés explique l'augmentation de la conductivité électrique. En d'autres termes, le matériau métallique se distingue par la diminution de σ/τ [173]. La conductivité électrique de $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ présente des valeurs plus importantes que celles des monocouches GaS, GaSe et GaTe sur la plage de température [172].

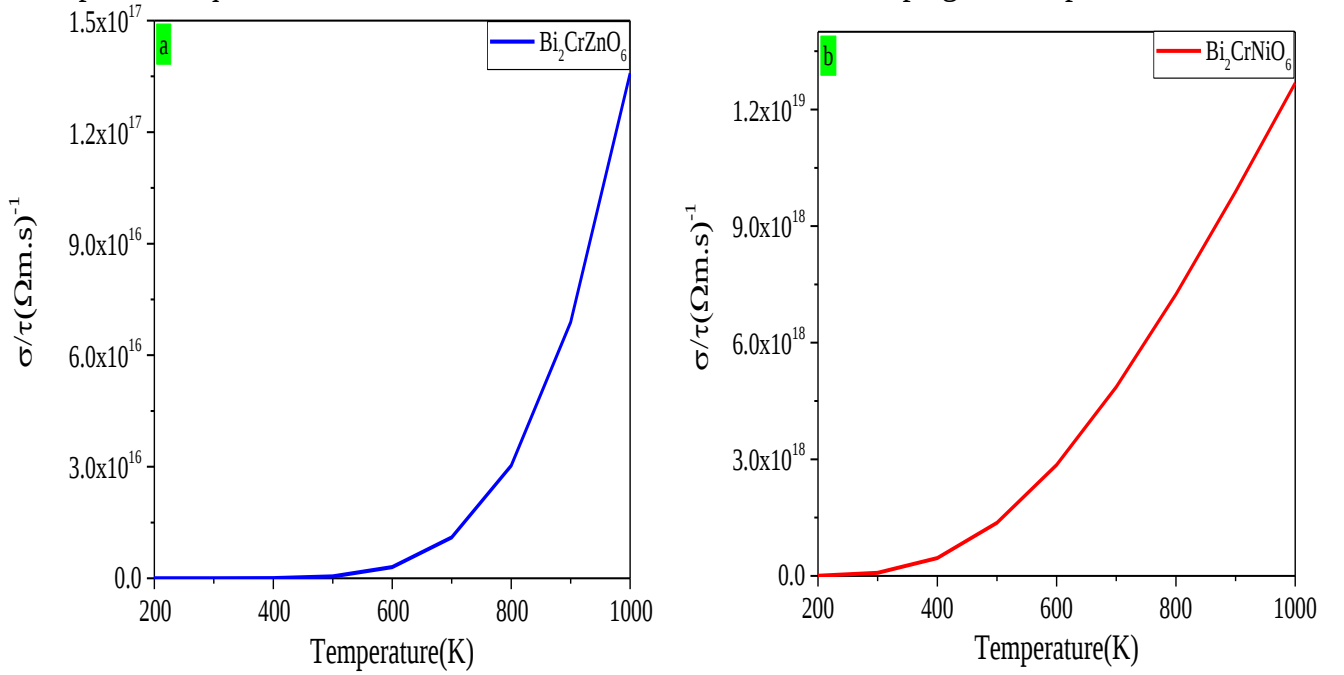


Fig.8 La conductivité électrique des doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b) obtenue avec l'approximation TB-mBJ.

IV.2 le coefficient Seebeck des doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$

Le coefficient Seebeck est défini par :

$$S = \frac{8\pi k_B^2 m^* T}{3eh^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{3/2}$$

où k_B^2 , m^* , h , n , T , and e désignent le nombre de Boltzmann, la masse effective, la constante de Planck, la concentration de porteurs, la température absolue et la charge électronique respectivement. Ce coefficient a pour unité Volt par Kelvin (VK^{-1}). Le coefficient Seebeck décrit la réponse thermoélectrique des matériaux. La nature de la charge induite à travers le matériau est responsable de sa magnitude, qui peut être positive ou négative.

Le coefficient Seebeck en fonction de la température T de 200 à 1000K, est présenté dans la Fig.9, pour les deux composés $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$. Sur cette figure, nous observons que 'S' prend des valeurs négatives pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ est indique que les porteurs de charge majoritaires sont les électrons sur la plage de température, ce qui conduit à un matériau de type n. Alors que pour $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$, 'S' a des valeurs positives sur la même plage de température, ce qui indique que les trous sont les principaux porteurs de charge. A la température ambiante 300K, le coefficient Seebeck prend une valeur élevée $-1600\mu\text{VK}^{-1}$ pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$, et $700\mu\text{VK}^{-1}$ pour $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$.

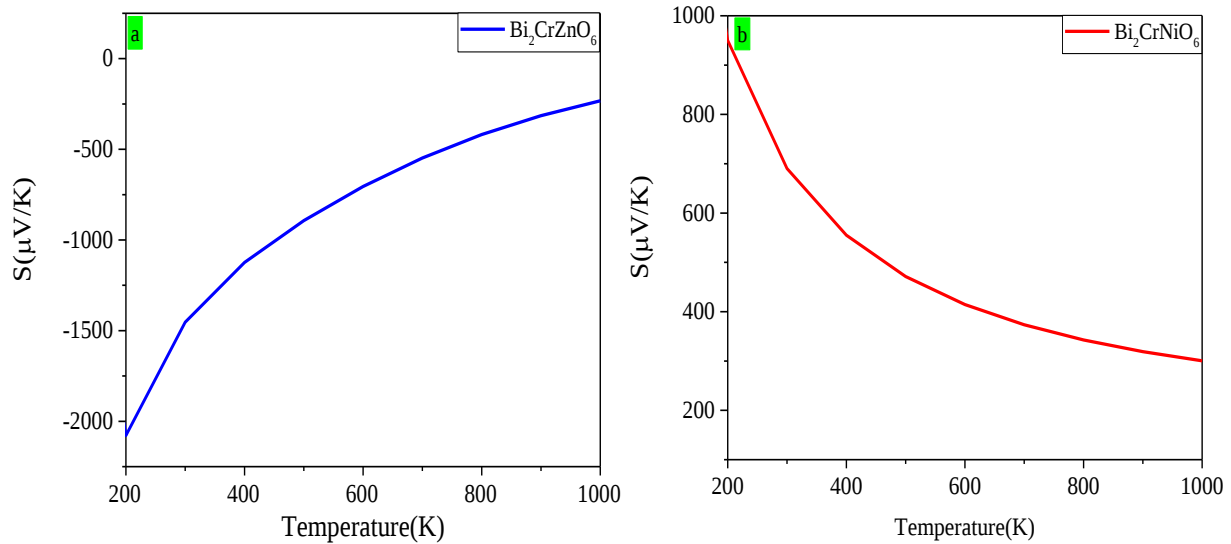


Fig.9 Le coefficient Seebeck des doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b) obtenue avec l'approximation TB-mBJ.

IV.3 Le facteur de puissance des doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$

Noter qu'un matériau thermoélectrique souhaité est validé lorsque sa conductivité thermique est faible, et que son facteur de puissance est plus élevé.

Le facteur de puissance relie l'impact du coefficient Seebeck (S), et de la conductivité électrique σ/τ . En utilisant la relation :

$$PF = \sigma S^2 / \tau$$

Nous avons calculé et tracé le facteur de puissance (Fig.10). Il a été observé que le facteur de puissance continue à augmenter de façon monotone en fonction de la température au-delà de 400K pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$, et atteint la valeur la plus élevée à une température élevée. Cependant, le composé $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ a une grande valeur de presque $\sim 1.2 \times 10^{12} \text{W/mK}^2\text{s}$.

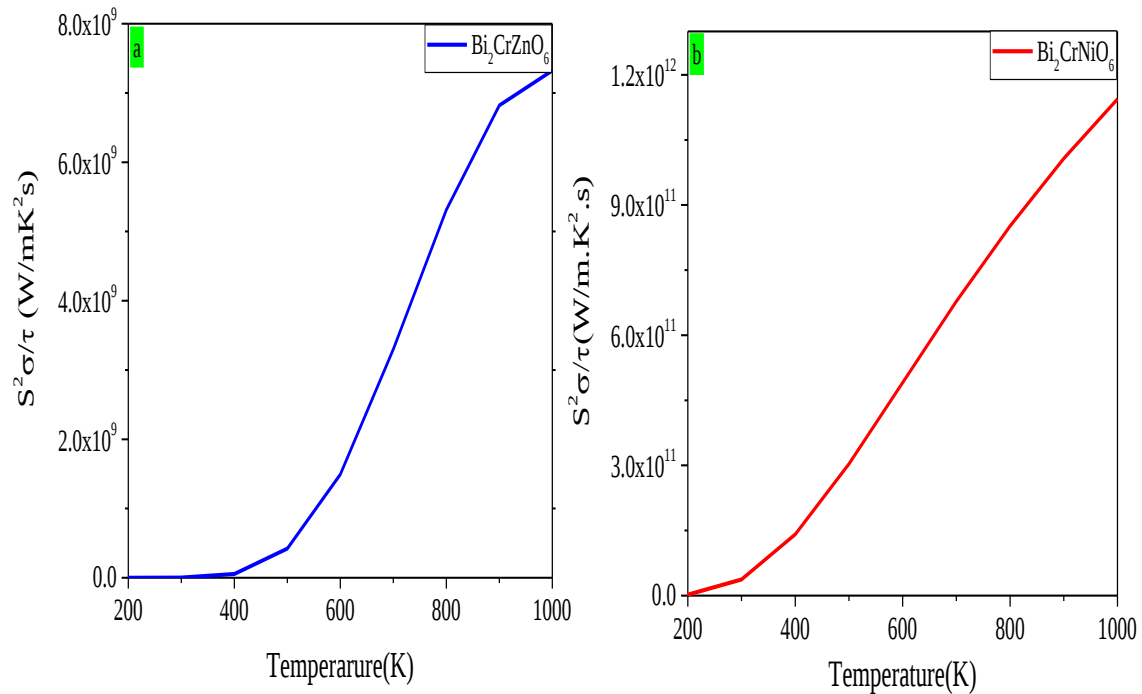


Fig.10 Le facteur de puissance des doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b) obtenue avec l'approximation TB-mBJ.

IV.4 La chaleur spécifique électronique des doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$

Le rapport entre l'énergie thermique utilisée par les porteurs de charge et la différence de température, est appelé : la chaleur spécifique électronique 'c'. Il exprime la contribution des porteurs de charge à la chaleur spécifique [174].

La chaleur spécifique électronique en fonction de la température pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ est représentée sur le graphique de la Fig.11. Elle reste faible à basse température, et augmente soudainement avec l'augmentation de la température.

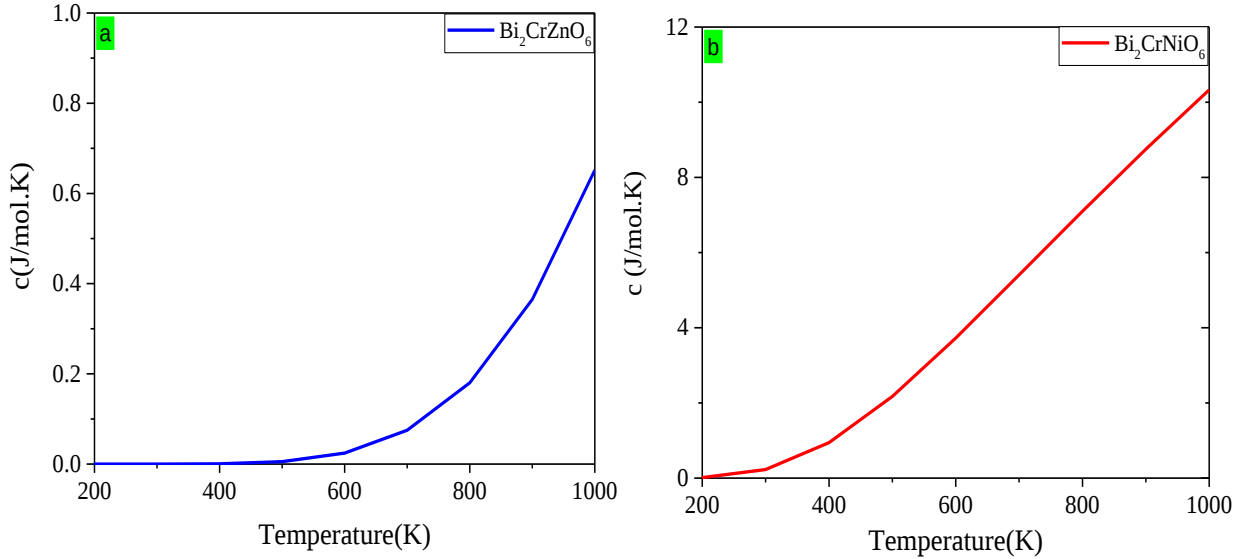


Fig.11 La chaleur spécifique électronique des doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b) obtenue avec l'approximation TB-mBJ.

IV.5 Le facteur de mérite des doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$.

Le facteur de mérite ZT mesure l'efficacité des matériaux, qui dépend en grande partie de la température, et de la conductivité électrique à partir de la relation citée ci-dessous :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k_l + k_e}$$

T désigne la température, S se réfère au coefficient Seebeck, et σ signifie la conductivité électrique. Les k_l et k_e (les conductivités thermiques), sont dues aux contributions du réseau et des électrons, respectivement [175]. Il est également noté que le critère $ZT \geq 1$ est préférable pour les applications [176].

Le composé $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ a une valeur maximale du facteur de mérite presque égale à 1 à la température ambiante, puis il diminue à 0,6 à 650K et continue à diminuer jusqu'à atteindre une valeur basse avec 0,2 à 1000K. Mais $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ présente une valeur élevée de $ZT \geq 1$ à une température plus basse. Elle diminue et atteint 0,9 à la température élevée de 1000K (voir figure 12), ce qui est beaucoup plus grand que d'autres matériaux rapportés TaCoSn (ZT 0,63) à 600K[177], TiPdSn[178], et 0,5 pour Bi_2Te_3 à température ambiante sans SOC, et 0,2 avec SOC (couplage spin-orbite)[179].

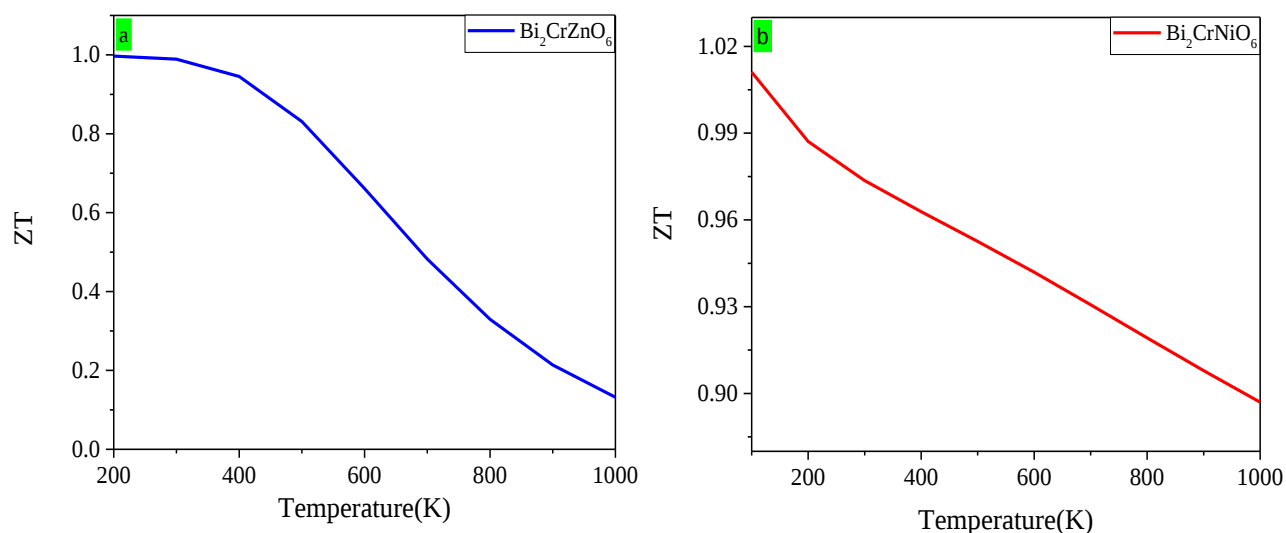


Fig.12 Le Facteur de merite des doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ (a) et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ (b) obtenue avec l'approximation TB-mBJ.

Les doubles pérovskites $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$ et $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ présentent des valeurs élevées de ZT sous la température ambiante, ce qui en fait des candidats prometteurs pour les applications thermoélectriques à basse température.

Conclusion

En conclusion, en utilisant l'approche (FP-LAPW) et les fonctions GGA et TB-mBJ, les calculs DFT ont été utilisés pour estimer les caractéristiques structurales, élastiques, électriques, optiques et de transport des pérovskites doubles Bi_2CrMO_6 (M=Zn, Ni). Les constantes de réseau (a) et (c) pour les deux matériaux Bi_2CrMO_6 (M=Zn, Ni), sont bien compatibles avec les résultats disponibles selon nos données calculées. Comme B/G est supérieur au critère de valeur de 1,75, les constantes élastiques impliquent que les deux pérovskites doubles sont caractérisées par une stabilité élastique. En termes de densité d'états (DOS) et de structure de bande, nous présentons les caractéristiques électroniques. La nature des bandes interdites (directes et indirectes) a été discutée.

Les caractéristiques optiques des deux composés ont été calculées, notamment la réflectivité, la transmittance, les coefficients d'absorption et la fonction de perte d'énergie. Leur réponse optoélectronique inhabituelle montre qu'ils sont adaptés aux applications optoélectroniques. Ces résultats prédisent que la double pérovskite Bi_2CrMO_6 (M=Zn, Ni) est considérée comme un matériau potentiel pour l'optoélectronique, les cellules solaires et les conducteurs transparents. À la température ambiante, les caractéristiques de transport telles que la conductivité électrique, et la figure de mérite ont atteint leur valeur la plus élevée ($\sim 1,0$). Cependant, le composé $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ a une grande valeur du facteur de puissance $\sim 1.2 \times 10^{12} \text{W/mK}^2\text{s}$. Le facteur de mérite maximum calculé (ZT) est presque égal à ~ 1 à température ambiante pour $\text{Bi}_2\text{CrZnO}_6$, et plus grand que celui que nous avons obtenu de $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$. Par conséquent, les deux pérovskites doubles sont des candidats potentiels pour les applications de dispositifs thermoélectriques.

Article

Full-text available

A DFT Study of Structural, Elastic, Thermodynamic, Magneto-optical, and Electrical Properties of Double-Perovskite - Bi_2CrMO_6 (M = Zn, Ni) Using GGA and TB-mBj Functionals

 Springer

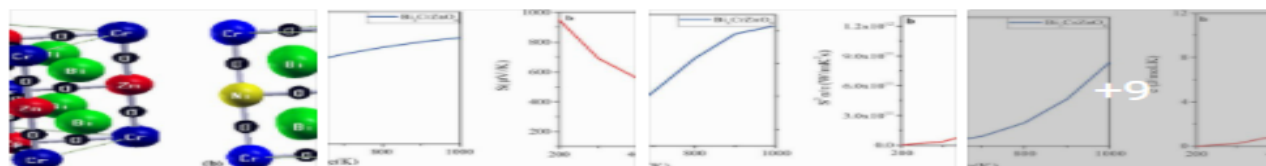
June 2021 · [Journal of Superconductivity and Novel Magnetism](#) ·  Follow journal

DOI: [10.1007/s10948-021-05938-3](https://doi.org/10.1007/s10948-021-05938-3)

 E. Maskar ·  A. Fakhim Lamrani ·  Mohammed Belaiche · [Show all 7 authors](#) · Dibya Prakash Rai

Abstract and figures

The electrical, optical, and transport properties of double-ordered Bi_2CrMO_6 (M = Zn, Ni) perovskites were studied in detail in this paper. The full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method was used to perform the calculations. The Tran–Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) potential and the generalized gradient approximation (GGA-PBE) are employed. The lattice constants (a and c) of both the compounds accord well with the known theoretical data. Similarly, our elastic property estimates revealed mechanical stability and ductile behavior for the materials under consideration (because of $B/G > 1.75$), where B and G defined the bulk modulus and shear modulus. Optical characteristics are calculated and presented as a function of wavelength. The transmittance reaches 60% at visible light and infrared regions. On analyzing the thermoelectric properties from the Boltzmann semi-classical transport equation at room temperature, the figure of merit (ZT) approaches the benchmark value of 1. The power factor (PF) is calculated; the compound $\text{Bi}_2\text{CrNiO}_6$ has a large value of almost $\sim 1.2 \times 10^{12} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})^2 \cdot \text{s}$.



Content available from [Journal of Superconductivity and Novel Magnetism](#)

This content is subject to copyright. Terms and conditions apply.

CHAPITRE V

Études DFT de

La Nanostructure 2D de SnO

Introduction

Ces dernières années, la production de nouveaux matériaux bidimensionnels (2D) est devenue une tendance croissante dans la nano-recherche.

La découverte du graphène en 2004 par Geim et Novoselov [180], à révolutionné le monde technologique en raison de ses énormes propriétés telles que : les propriétés chimiques et électroniques, sa structure mince lui confère en effet des propriétés exotiques, exceptionnelles. Ce qui le rend compatible avec diverses nouvelles applications [181-182]. Cependant, l'inconvénient du graphène est la bande interdite 0eV, qui a limité ses applications de dispositif en optoélectronique.

Une autre caractéristique des matériaux 2D : est que les bandes p et p* connectées en un même point autour du niveau de Fermi, ceci est similaire à l'étude par investigation de la déformation de couches simples de C_6N_6 [183], qui rendent la structure bande intéressante [184]. Cet enthousiasme, ainsi que le fort engouement suscité par le graphène et ses perspectives d'applications, s'est rapidement étendu à d'autres matériaux bidimensionnels de type graphène tels que le silicène, le germanène, le h-BN et les dichalcogénures comme MoS₂, MoSe, et SnS₂[185-187].

En général, la dimensionnalité est l'une des caractéristiques les plus décisives pour un matériau [188]. Il est évident qu'en réduisant la dimension d'un matériau, le phénomène de confinement des électrons se produise. Cet effet implique que le matériau 2D offre un potentiel élevé, et des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. En effet, tandis que les énergies de liaison des excitons sont de quelques dizaines de meV dans les semiconducteurs massifs, elles peuvent atteindre quelques centaines jusqu'à plusieurs milliers de meV dans les structures à dimensions réduites [189].

Les études antérieures montrent que les propriétés optiques, magnétiques, mécaniques, et électriques des matériaux à l'état massif sont très différentes de celles des nanomatériaux 2D, 1D et 0D en raison du confinement quantique résultant de la réduction de leurs dimensions.

Parmi les matériaux 2D, les nanofeuilles de monoxyde d'étain (SnO), présentent une grande transparence, non toxique et abondante dans la nature. Ces caractéristiques indiquent la possibilité d'utiliser le SnO dans les cellules solaires, les fenêtres intelligentes et les dispositifs optoélectroniques [190].

Il existe plusieurs façons de régler les bandes interdites : les techniques les plus couramment utilisées qui sont :

- Diminuer la dimension du matériau. Cela offre la possibilité d'ouvrir la bande interdite, ce qui peut être causé par le phénomène de confinement quantique, tel que rapporté dans les investigations expérimentales et théoriques [191-192].
 - L'autre méthode consiste à utiliser l'effet de la déformation, comme nous le savons, l'utilisation de la déformation est une manière appropriée d'ajuster la bande interdite des films minces [193].
 - La substitution du dopant dans la structure massif SnO est une méthode très efficace. Par exemple, l'introduction de métal de transition 3d dans SnO [194].
- Cependant les monofeuillets de SnO sont rarement rapportés, et les propriétés optiques et thermoélectriques ne sont pas encore étudiées.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques, et thermoélectriques des monofeuillets de SnO en le comparant à celles du SnO massif que nous avons étudiées auparavant. La méthodologie de calcul est une étude par modélisation. Cette étude donne un aperçu des propriétés physiques et chimiques à l'échelle nanomatériaux, et qui nous offre des avantages uniques pour apporter un éclairage inédit sur les propriétés remarquables de ces nanostructures (2D).

I. Etude des propriétés structurales et électronique des monofeuillets et massif de SnO

I.1 Optimisation et stabilité thermodynamique des Structures SnO massif et monocouche

Pour étudier plus en détail les propriétés électroniques, nous avons analysé les données de calcul en optimisant les constantes d'équilibre du réseau de ces nanomatériaux. Un matériau massif a été transformé en structure 2D en utilisant la méthode supercellulaire de 4x4x1, et en introduisant un vide de 10 Å le long de l'axe Z. Une introduction du vide de 10 Å le long de l'axe Z peut être une barrière suffisante, pour éviter une interaction entre les monocouches SnO adjacentes. En utilisant l'optimisation 2D interfacée dans le code wien2k, la structure 2D a été optimisée en ajustant le tracé de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [195], donnée par :

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

où B_0 et B'_0 sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, E_0 est l'énergie totale de l'état fondamental et V_0 est le volume d'équilibre.

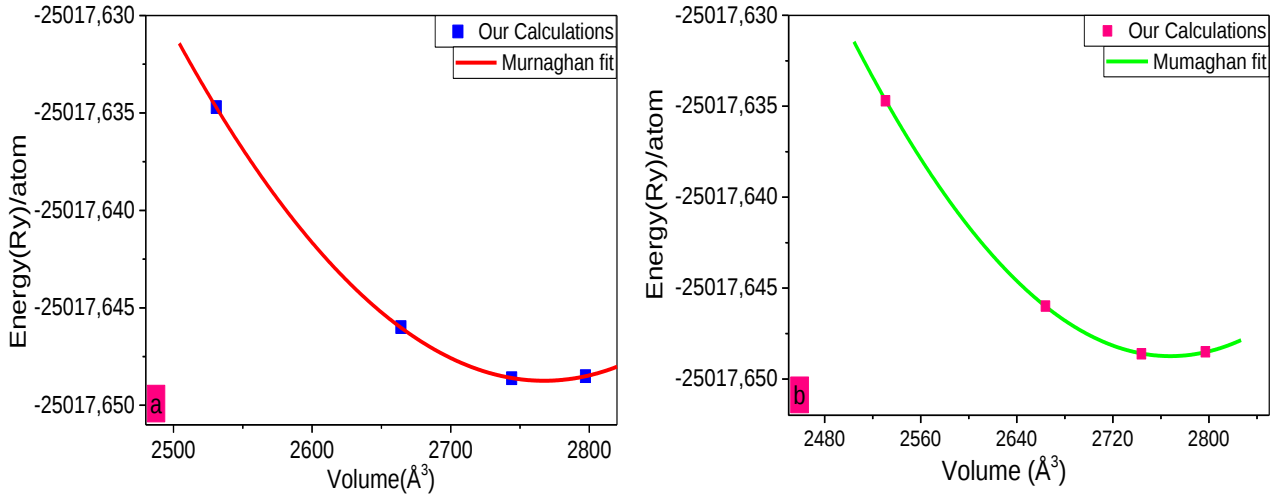


Figure1 : La variation des énergies totales en volume pour SnO massif (a), et monocouche (b), en utilisant le formalisme GGA-PBE.

Les valeurs obtenues sont $a = b = 3.7042 \text{ \AA}$, $c = 4.7625 \text{ \AA}$, pour le SnO massif et $a = b = 3.7042 \text{ \AA}$, $c = 14.8169 \text{ \AA}$ pour le SnO-monocouche, ce qui est en harmonie avec l'expérience [196], et d'autres calculs théoriques [197]. La longueur de la liaison Sn-O est de $2,23 \text{ \AA}$ pour SnO-monocouche, et de $2,0066 \text{ \AA}$ pour SnO-massif, ce qui correspond à certains rapports et études expérimentales [198-199].

Pour vérifier la possibilité d'extraire la monocouche (SnO-ML) de son massif, nous évaluons leur énergie de formation [200], qui est obtenue à partir de l'équation :

$$E_f = E(\text{ML})/N(\text{ML}) - E(\text{Bulk})/N(\text{Bulk}) \quad (1)$$

$N(\text{ML})$ et $N(\text{Bulk})$ sont définis par les numéros d'atome dans chaque cellule unitaire, tandis que $E(\text{ML})$ et $E(\text{Bulk})$ indiquent les énergies totales des nanostructures de SnO monocouche et massif à leur état fondamental respectivement. L'énergie de formation calculée est égale à $-5,78 \text{ Ry / atome}$, ce qui donne un aperçu de la stabilité thermodynamique de cette nanostructure et indique la faisabilité d'extraire la monocouche de son massif SnO, et la possibilité de la réaliser expérimentalement.

Pour prouver ce résultat, récemment, la dispersion des phonons a été calculée pour examiner la stabilité thermodynamique de la monocouche et massif de SnO [201-202]. L'analyse du spectre des phonons des deux composés, montre que toutes les branches de phonons n'ont pas de fréquence imaginaire le long des directions à symétrie de la zone de Brillouin. C'est une signature de stabilité des deux structures.

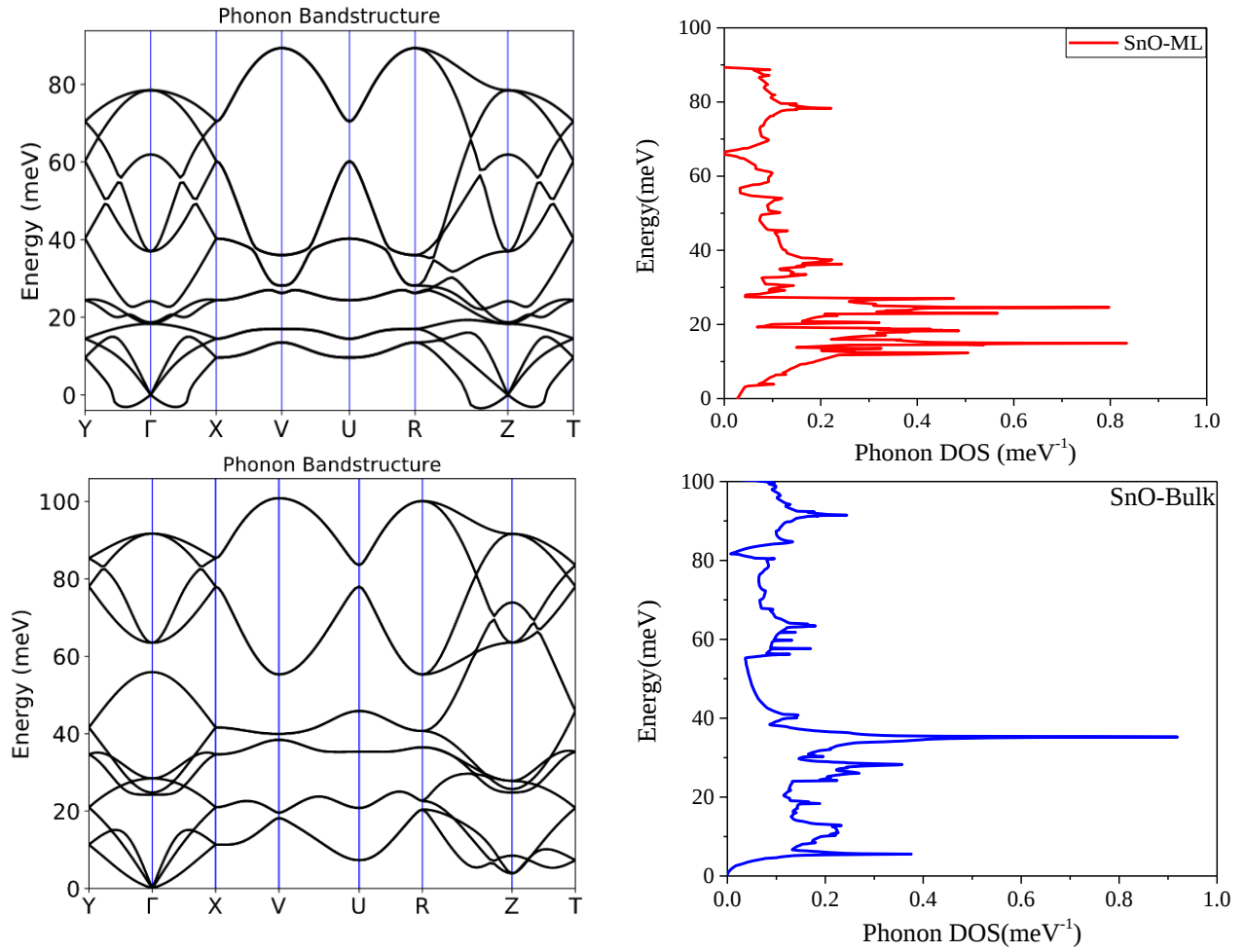


Figure 2 : Calcul phonon pour la bande de structure et Densité d'états (DOS) pour le SnO-massif et monocouche.

I.2 Structure de Bande et Densité d'états totaux et partiels des deux structures

Nous avons calculé les structures des bandes de ces nanostructures, en utilisant le potentiel de TB-mBJ comme représentée sur la figure.3. Le calcul de la structure des bandes suggère que les nanostructures SnO monocouche (2D), présentent un gap direct relevé au point Γ entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Pour SnO massif on peut voir d'après la figure que la bande interdite est indirect. Il est à noter que la bande interdite directe, a une particularité dans laquelle l'électron excité rapidement de la bande de valence à la bande de conduction.

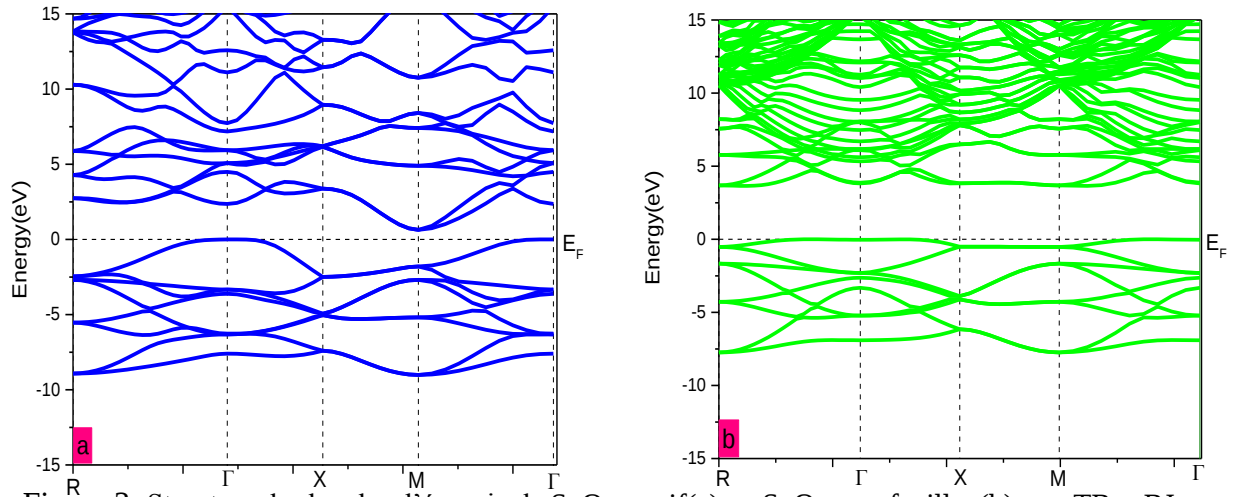


Figure 3: Structure des bandes d'énergie de SnO massif(a), et SnO monofeuillet (b) par TB-mBJ.

Comme illustré dans le tableau 1, l'énergie gap prend la valeur 0,64eV pour le SnO massif qui est cohérente à la valeur expérimentale [203], et d'autres rapports théoriques de différentes approximations théoriques, telles que HSE + D2 qui donne une énergie gap de 0,65eV [203]. Comme indiqué dans le tableau 1, lors du passage du SnO massif à la monocouche, la valeur de la bande interdite atteint une valeur maximale en raison de l'effet du confinement quantique. Cela trouve sa justification dans la diminution du nombre d'atomes dans un semi-conducteur nanométrique, induit une discrétisation de leurs niveaux d'énergie, ainsi une augmentation de la bande interdite. Cet effet se traduit par un effet quantique de taille.

		SnO-massif (bulk)	SnO-monofeuillets (monolayer)
Energy (Ry)	GGA	-25017.44371200	-25016.96474210
	TB-mBJ	-24994.312035	-25017.435079
	Full hybrid YS-PBE0	-25017.26218591	-25016.81327714
Gap(eV)	GGA	0.441 eV	0.870 eV
	TB-mBJ	0.64 eV	3.139 eV
	Full hybrid YS-PBE0	0.798 eV	2.123 eV
	Experiment	0,7 eV ^[6]	***

Table 1: Les valeurs de la bande interdite et énergie totale en utilisant l'approche GGA-PBE, TB-mBJ, et fonctionnelle hybride pour le SnO-Bulk et le SnO-ML

Comme nous le savons, la fonction GGA ne parvient pas à évaluer précisément l'énergie gap, ce qui est essentiel pour déterminer d'autres propriétés physiques. Pour éviter cette limitation, les résultats de densité d'état totale et partielle sont obtenus en impliquant le TB-mBJ, ce qui améliore considérablement la bande interdite dont l'objectif, est de déterminer la contribution

des orbitales atomiques formant les bandes d'énergies des monofeuillets et de massif de SnO établi précédemment. Nous avons représenté les densités d'états partielles et totales de ces nanostructures sur la Figure 4.

Maintenant, nous allons décrire le (TDOS) et (PDOS) dans la phase de TB-mBJ avec des calculs polarisés en spin. Nos résultats indiquent l'état fondamental non magnétique de SnO-monofeuillet en accord avec les études précédentes [204].

Pour explorer les contributions de chaque atome, la densité partielle des états est calculée à partir de TB-mBJ (figure 4). L'analyse des densités partielles de ces deux nanostructures, Pour SnO-massif et SnO-monocouche, la bande de valence est formée par Sn-5s et O-2p à plus faible énergie entre $[-10, -8\text{eV}]$, le maximum de la bande de valence comprend les états Sn-5p et les états hybrides de Sn-5s et O-2p, alors que le bas de la bande de conduction, est majoritairement constitué d'états mixtes Sn-5s et O-2p, la contribution de Sn-4d est quasiment nulle. Ceci est en bon accord avec un rapport étudié à partir du code VASP (Vienna ab-initio Simulation Package [201].

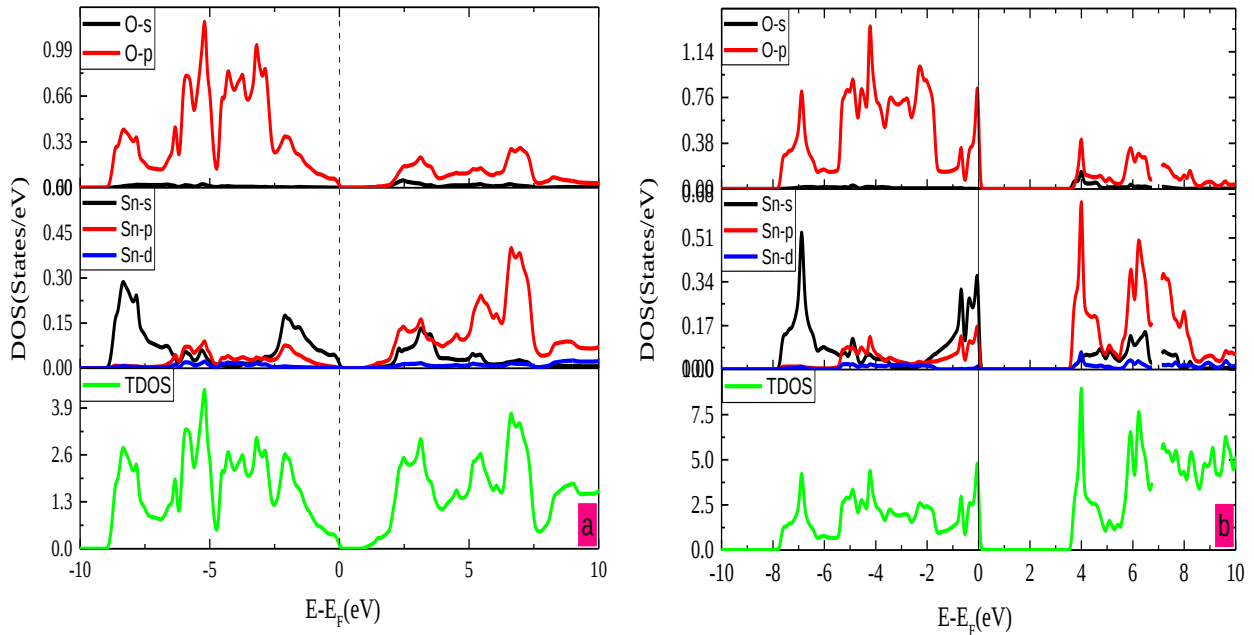


Fig4 : Densités d'états partielles et totales de SnO massif(a) et monofeuillet (b) méthode TB-mBJ pour les deux structures.

II. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des monofeuillets de SnO à leurs états d'équilibre comparé avec le SnO massif ont été calculées en employant l'approximation de gradient généralisée GGA [205], TB-mBJ (Tran-Blaha modifié Becke-Johnson Exchange Potential Approximation) [206], et le Full hybride Yukawa Screened-PBE0 (YS -PBE0) [207] potentiels.

Le Fonctionnel Hybride est basé sur GGA, et il s'écrit :

$$E_{xc}^{hybrid} = E_{xc}^{GGA} + \alpha_x (E_x^{HF} - E_{xc}^{GGA})$$

Où E_x^{HF} and E_{xc}^{GGA} sont les fonctionnelles d'échange HF et GGA, respectivement, et $\alpha_x \in [0.1]$ est la fraction d'échange exacte.

Tran et Blaha présente un nouveau potentiel défini par (TB-mBJ):

$$v_{x,\sigma}^{TB-mBJ} = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 1) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}}$$

où c est calculé par: $c = \alpha + \beta$, les valeurs de ces critères α et β sont: $\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$ selon a s'adapter aux bandes interdites expérimentales. $v_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel d'échange de Becke-Roussel (BR) [208], $t_\sigma(r)$ est la densité d'énergie cinétique, $\rho_\sigma(r)$ est la densité d'électrons.

Les propriétés optiques sont calculés à l'aide de ces formules [209]:

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \\ n(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \\ R(\omega) &= \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \end{aligned}$$

Où $\alpha(\omega)$, $n(\omega)$ et $R(\omega)$ représente le coefficient d'absorption, l'indice de refraction et la réflectivité respectivement.

II.1 La fonction diélectrique complexe (ε).

Les $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ décrivent respectivement les parties dispersives et absorbante de $\varepsilon(\omega)$. Le $\varepsilon_2(\omega)$ est extrait des éléments de la matrice d'impulsion [210], et défini comme l'absorption de lumière dans le matériau. Le $\varepsilon_1(\omega)$ est obtenu à partir du $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant les transformations de Kramer-Kronig [211].

La figure 5 montre respectivement les parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique. En fait, ce SnO-monofeuillet présente de faibles pics, qui proviennent de la transition directe des électrons de valence et de la partie inférieure de la bande de conduction. À faible énergie, l'absorption de la lumière est presque nulle $\varepsilon_2(\omega) \approx 0$ dans la région infrarouge et visible pour SnO-monocouche, tout en utilisant TB-mBJ, ce qui en fait les systèmes hautement transparents dans ces regions que le SnO massif. Cette transition est connue comme le seuil d'absorption fondamental.

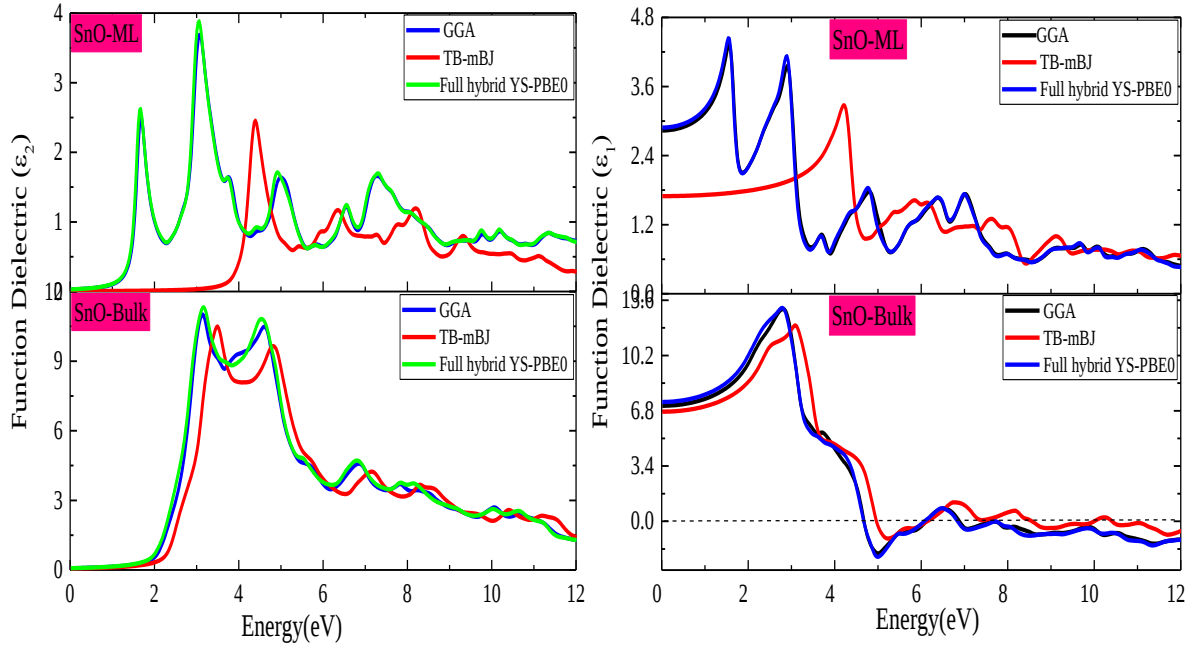


Figure 5: Les calculs de la partie imaginaire et réelle de SnO-massif(Bulk) et SnO-monofeuillet (monolayer) obtenus avec trois approximations.

Pour la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ (figure 5), il convient de noter que la grandeur cruciale est la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ (à la limite de fréquence nulle). Une valeur élevée de l'écart d'énergie impliquant un plus petit $\epsilon_1(0)$, proposée par l'expression du modèle de Penn [212], où $\epsilon_1(0)$ et E_g sont reliées par la formule suivante :

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$$

Où $\hbar$ est la constante de Planck et ω_p est l'énergie du plasmon.

II.2 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction statique est obtenu par la relation $n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$, pour tous les composés listés dans le tableau 2. D'après le tableau 2, le SnO-monocouche dans l'approximation TB-mBJ a un faible indice de réfraction égal à 1,3, qui est proche de celui trouvé pour le graphène 1,24 [213], signifiant que SnO-monocouche peut être un matériau potentiel pour les dispositifs optiques.

	$\varepsilon_1(0)$			$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$		
	GGA	TB-mBJ	Full hybrid YS-PBE0	GGA	TB-mBJ	Full hybrid YS- PBE0
<i>SnO – massif</i> (Bulk)	7,109	6,743	7.341	2,666	2,596	2.709
<i>SnO – (monofeuillet</i> (monolayer)	2,835	1,695	2.886	1,683	1,302	1.698

Tableau 2 : L'indice de réfraction statique calculé pour SnO-massif (Bulk) et SnO-monofeuillet (ML) à différentes approximations.

D'après les tableaux 1 et 2, nos calculs montrent que des valeurs $\varepsilon_1(0)$ plus grandes produisent des bandes interdites plus petites. Pour aller plus loin, nous avons tracé l'indice de réfraction (figure 6), nous pouvons voir que le $n(0)$ selon la courbe, est analogue à celui du tableau 2.

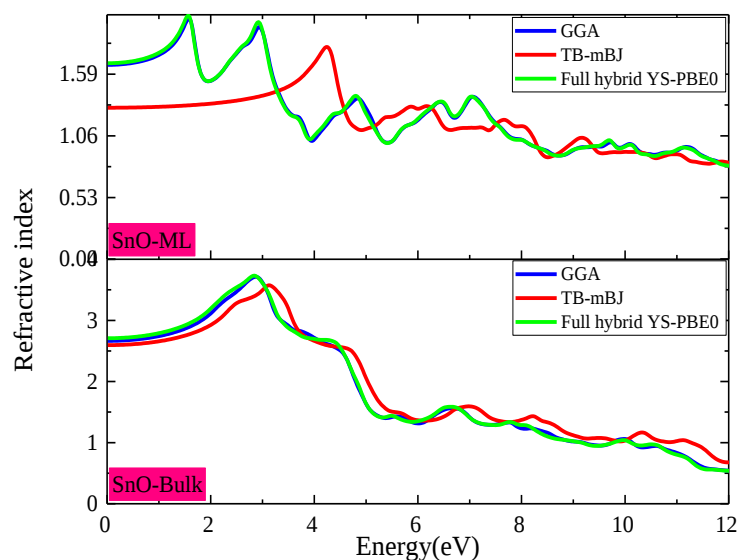


Figure 6 : L'indice de réfraction en fonction de l'énergie(eV) de SnO-massif (Bulk) et SnO-monofeuillet (ML) avec trois approximations.

II.3 Coefficient d'absorption (α).

Pour clarifier la dépendance entre les ondes électromagnétiques et le matériau, la transmittance optique, le coefficient d'absorption, et la réflectivité sont affichés pour SnO-massif et SnO-monocouche. Il est à noter que $R + T + A = 1$, la signification de cette équation est que toute la puissance incidente est soit absorbée, réfléchie ou transmise, où A , T et R désignent respectivement l'absorption optique, la transmittance, et la réflectivité.

Comme le montre la figure 7, le coefficient d'absorption présente une valeur plus élevée dans la gamme ultraviolette pour le SnO-massif, alors que dans SnO-monocouche le coefficient

d'absorption est nul à la longueur d'onde 300 nm pour l'approximation TB-mBJ. A une longueur d'onde plus élevée au-delà du $\lambda = 800\text{nm}$, le SnO massif et monocouche présente une absorption nulle.

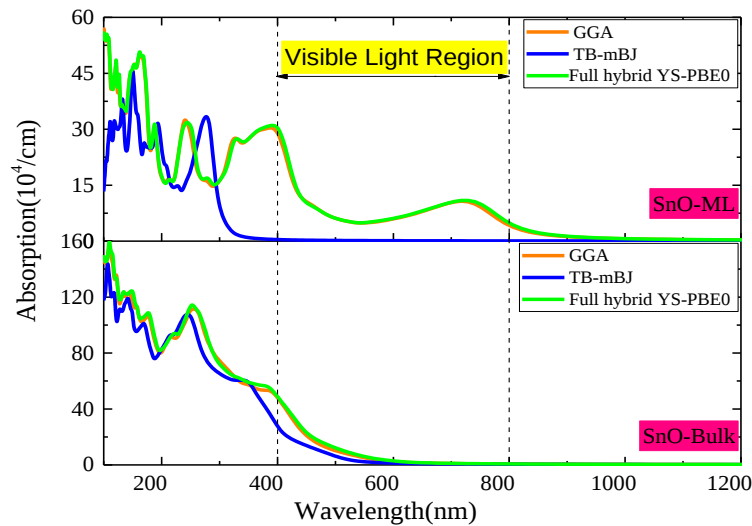


Figure 7 : le coefficient d'absorption en fonction la longueur d'onde(nm) de SnO-massif (Bulk) et SnO-monocouche (ML) avec trois approximations.

II.4 Réflectivité et Transmittance.

La figure 8 représente la transmittance optique, et la réflectivité en fonction de la longueur d'onde de SnO massif et SnO-monocouche. Nous avons noté la forte transmittance, et la faible réflectivité. Pour remplir les critères d'un bon matériau conducteur transparent, un matériau doit avoir une transmittance élevée et une faible réflectivité dans la large gamme de longueurs d'onde. Nous avons observé la valeur de transmittance inférieure à 60% pour SnO-massif, alors que pour la monocouche elle a été améliorée jusqu'à 96% au-delà de la longueur d'onde 300 nm, ce qui est cohérent avec les rapports expérimentaux [214]. Cependant, la réflectivité a un faible pourcentage de presque moins de 5% dans la gamme de lumière visible et infrarouge. Ce résultat donne une méthode appropriée pour réaliser un nouvel matériau conducteur transparent, qui offre diverses applications dans les domaines photovoltaïques et optoélectroniques.

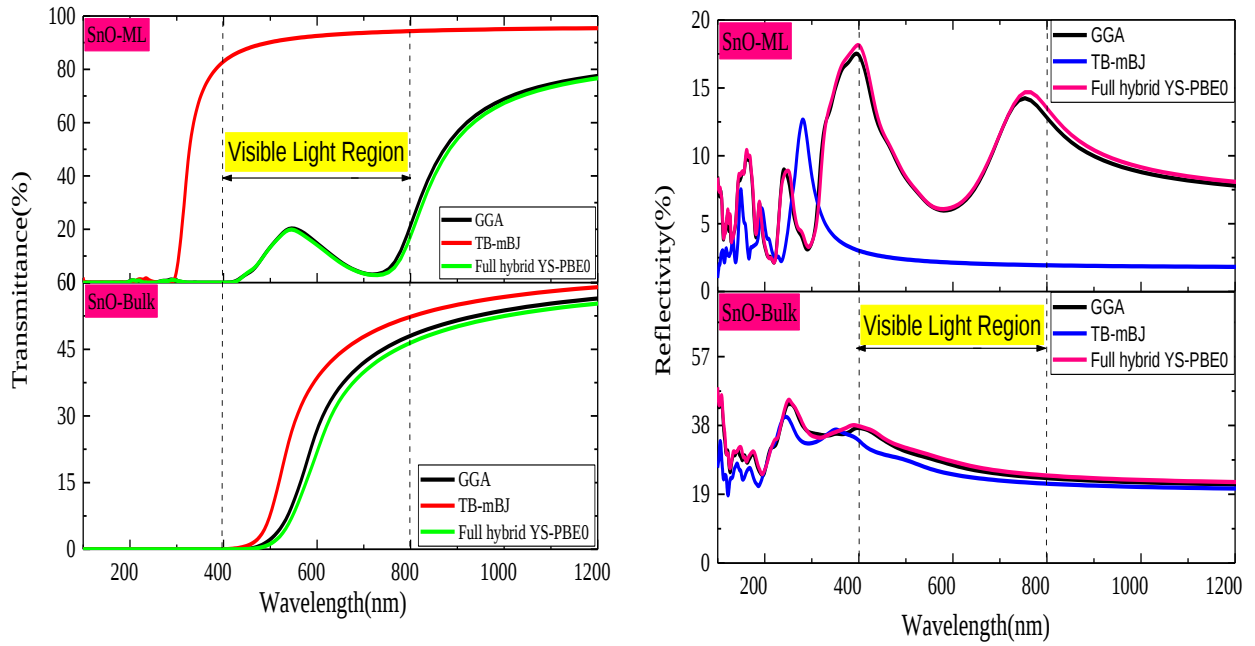


Figure 8 : la réflectivité et la transmittance en fonction la longueur d'onde(nm) de SnO-massif (Bulk) et SnO-monofeuillet (ML) avec trois approximations.

En outre, la relation entre α (coefficient d'absorption), et la bande interdite d'énergie optique E_g est donnée par l'équation de Pankove [215] :

$$\alpha = B(E - E_g)^m / h\nu$$

Où A est une constante, pour une transition directe et E est l'énergie du photon incident, m est une constante caractérisant les excitations électroniques. Pour obtenir la bande interdite d'énergie optique E_g , nous avons ajusté la partie linéaire du graphique de $(\alpha \cdot E)^2$ en fonction de E . La figure 9 prédit la valeur, qui est respectivement de 0,68 et 3,2 eV.

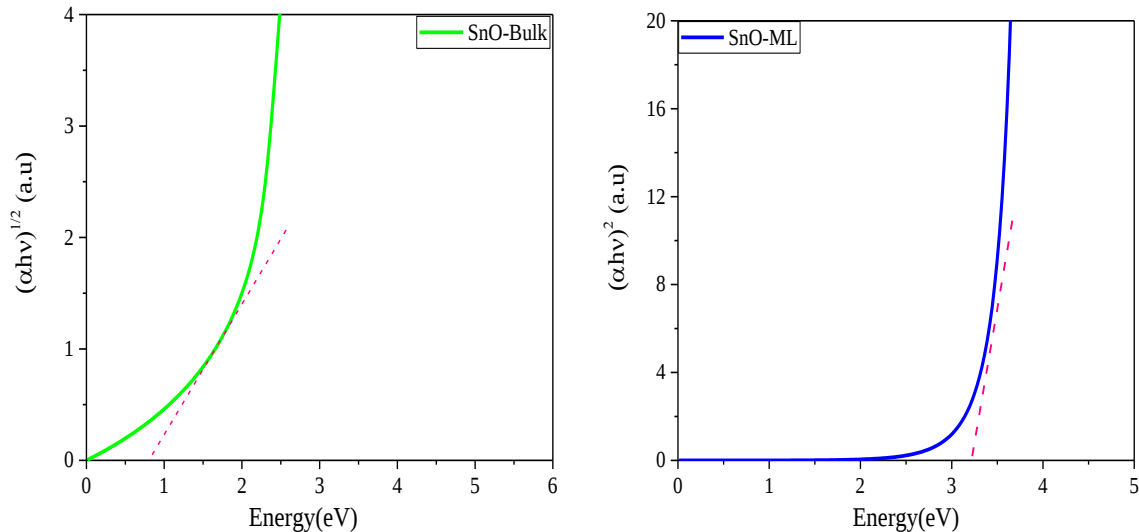


Figure 8 : Le Gap optique de SnO-massif(Bulk) et SnO-monofeuillet(ML) en utilisant l'approximation TB-mBJ.

III. Propriétés thermoélectriques

Pour déterminer l'effet de nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques des nanostructures (2D), Le package BoltzTrap est le meilleur moyen d'obtenir les propriétés de transport dans cette section, en employant le formalisme TB-mBJ, les propriétés de transport sont calculées telles que: la conductivité électrique (σ / τ), qui dépend du temps de relaxation τ , nous avons calculé à l'aide du code BoltzTrap [216], et en s'appuyant sur la théorie semi-classique de Boltzmann, la conductivité électrique donné par la relation :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\alpha, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)$$

et coefficient de Seebeck (S) qui est égal:

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \times \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \mu)$$

Où α and β désignent les vecteurs tensoriels, e , μ , Ω , and f_0 présentent respectivement la charge électronique, la concentration de porteurs, le volume de cellule unitaire et la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

L'équation qui décrit la figure de mérite ZT et le facteur de puissance PF est la suivante:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$$

$$PF = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$$

Où T désigne la température, et κ désigne la conductivité thermique qui est égale à $\kappa = \kappa_l + \kappa_e$, κ_l définit la conductivité thermique du réseau et κ_e désigne la conductivité thermique électronique [216].

III.1 la conductivité électrique

La figure 10, affiche la variation de la conductivité électrique (σ / τ) en fonction de la température. Il a été observé à partir de cette figure, que le SnO-Bulk a une conductivité électrique inférieure par rapport au monofeuillet sur la plage de température de 200-1600K . La figure 10 illustre la conductivité thermique électronique de SnO-massif et SnO-monofeuillet en fonction de la température. Nous avons vu clairement que l'électronique thermique augmente en fonction de la température, cette caractéristique est provoquée par l'augmentation de l'énergie des électrons libres.

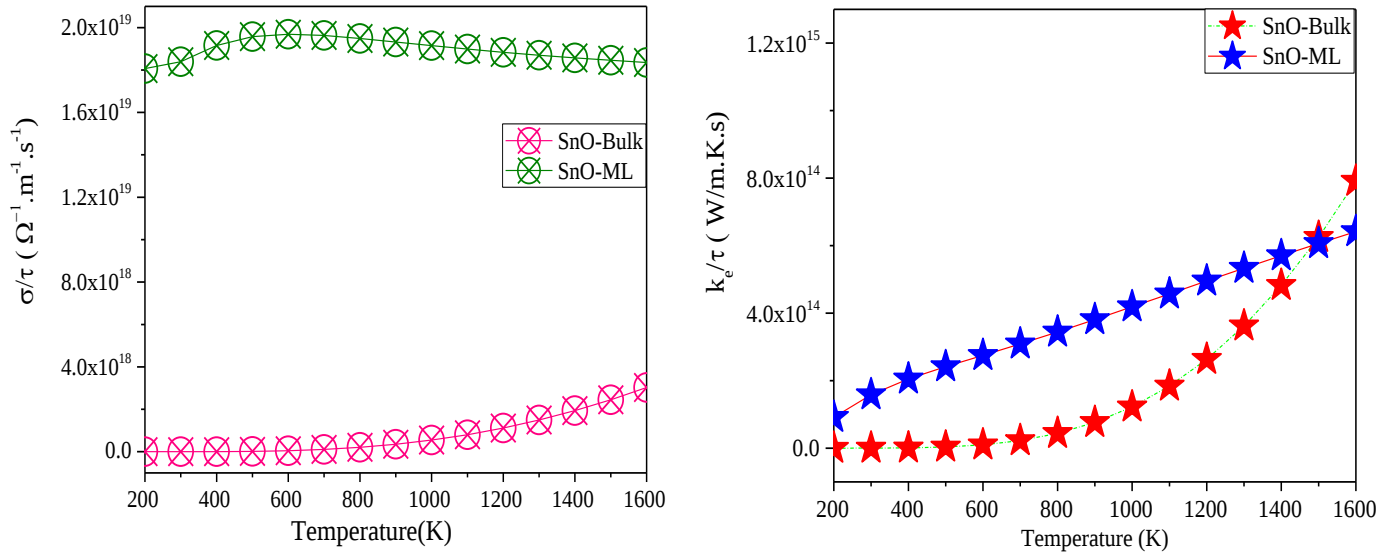


Figure 10 : La conductivité électrique en fonction de la relaxation du temps ($\sigma\tau$), et la conductivité thermique électronique en fonction de la température, calculées à l'aide du TB-mBJ pour SnO-massif et SnO-monofeuillet.

III.2 Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck est un paramètre crucial, qui fournit un aperçu puissant d'un matériau thermoélectrique.

Selon la figure 11, le coefficient Seebeck maximal $S = 100 \mu V / K$ à haute température pour le SnO-monocouche. Pour le SnO-massif, une valeur négative de S signifie que les porteurs de charge proviennent d'électrons, en revanche, un signe positif pour SnO-ML a démontré la dominance des trous.

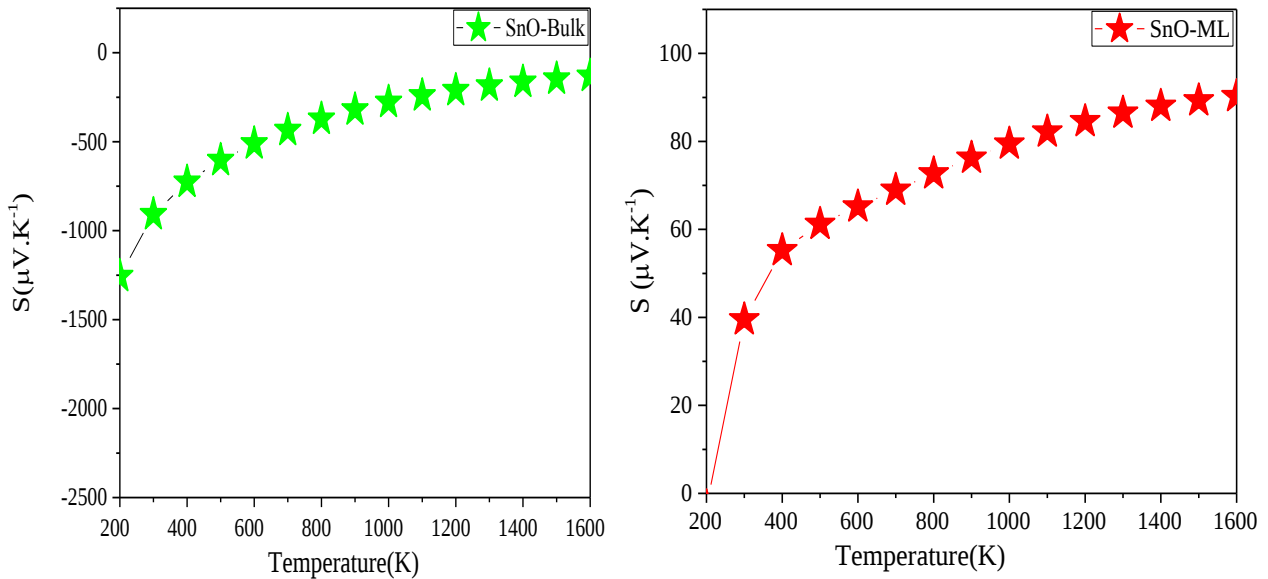


Figure 11 : le coefficient Seebeck en fonction de la température, calculée à l'aide du TB-mBJ pour SnO-massif et SnO-monofeuillet.

III.3 Le facteur de puissance (PF) et figure de mérite (ZT)

En considérant la figure 12, qui affiche le facteur de puissance en fonction de la température, le PF du SnO-ML, augmente avec l'augmentation de la température et atteint la valeur maximale à une température plus élevée de près de $1.6 \times 10^{11} \text{ W/m} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{s}$.

Ce résultat est avantageux et meilleur que les autres résultats théoriquement calculés pour les monocouches de GaS, GaTe et GaSe en utilisant les calculs fonctionnels hybrides [217]. Par conséquent, cette amélioration remarquable de PF pour le SnO-ML, implique que cette nanostructure a une caractéristique potentielle pour les applications thermoélectriques commerciales [218].

La figure 11 représente le facteur de mérite ZT, qui est directement lié au carré du coefficient de Seebeck, de température, de la conductivité électrique et inversement lié à la conductivité thermique totale. On note également que le critère $ZT \geq 1$ est préférable pour les applications thermoélectriques [219]. A une température plus basse, le SnO-massif présente un ZT plus élevé qui diminue par rapport à la température, tandis que pour le SnO-monofeuillet le ZT augmente avec une augmentation de température. Ce résultat est meilleur par rapport à la monocouche de GaS [220].

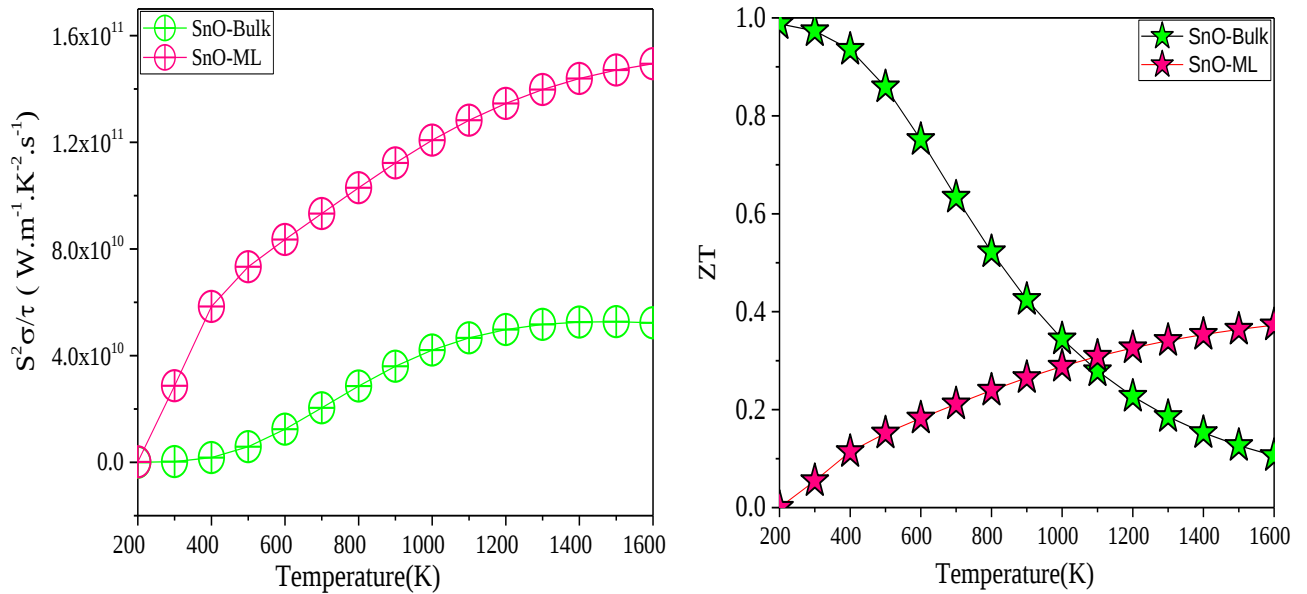


Figure 12 : Le facteur de puissance (PF) et figure de mérite (ZT) en fonction de la température de SnO-monofeuillet et SnO-massif obtenus avec TB-mBJ.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'étude comparative de SnO-ML(Monocouche) et SnO-Bulk (massif) concernant les propriétés structurelles, électroniques, optiques et de transport en utilisant trois approximations GGA, TB-mBj et Full hybrid YS-PBE0. Basé sur la théorie fonctionnelle de la densité et les équations semi-classiques de Boltzmann. Les résultats simulés correspondent le mieux aux autres résultats calculés précédemment. Parmi tous les résultats de trois approximations, TB-mBj donne une bande interdite précise en bon accord avec celle expérimentale, et toutes les propriétés physiques sont dérivées par cette approche. Les résultats sont intéressants pour le SnO-ML, car il a démontré une forte transmission optique jusqu'à 95% sur la gamme de longueurs d'onde, y compris la région UV-VIS-IR. Dans le même temps, il présente une faible absorption et une réflectivité inférieure à 5% dans ces régions. Les propriétés de transport telles que la conductivité électrique et le facteur de puissance sont améliorées pour SnO-ML. Ces découvertes ont indiqué que la monocouche pourrait être un candidat potentiel pour l'optoélectronique, les cellules solaires et l'application de fenêtres à oxyde conducteur transparent.

 View PDF



Access through your institution

Purchase PDF



Superlattices and Microstructures

Volume 150, February 2021, 106776



First principles study of electronic, optical and transport properties of bulk and monolayer SnO

E. Maskar ^a  , A. Fakhim Lamrani ^a, M. Belaiche ^a, A. Es-Smairi ^b, D.P. Rai ^c, Nejma Fazouan ^b

[Show more](#) 

 Share  Cite

<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106776>

[Get rights and content](#)



ISSN: 0749-6036

Superlattices and Microstructures

Publishing options:  Open Access  Subscription 

 [Guide for authors](#)  [Track your paper](#)  [Order journal](#)

Editor In Chief  [Editorial board](#)



Professor Deren Yang

Superlattices and Microstructures is a journal disseminating the science and technology of **synthetic heterostructures**, including individual and collective use of **semiconductors, metals and insulators** for the exploitation of their unique properties. The journal hosts papers dealing with fundamental and applied

[Read full aims & scope](#)

 CiteScore 

5.0 

 Impact Factor 

2.658 

 Acceptance Rate 

19% 

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse est de présenter une étude modélisatrice des propriétés magnétiques, électroniques, structurales, et élastiques d'une classe de matériaux : GaN hexagonal, SnO massif et monocouche bi-dimensionnelle, et demi-métaux Bi_2CrZnO_6 et Bi_2CrNiO_6 cela en se basant sur la méthode du premier principe. Nous avons utilisé dans nos calculs une méthode plus fine celle à base des tous- électrons : FP-LAPW. La méthodologie est basée sur l'utilisation de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité, qui a par ailleurs déjà largement démontré ses capacités et implémentée dans le code WIEN2k, ainsi que le code BoltzTrap pour le calcul des propriétés de transport.

Nous avons utilisé l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) avec la variante : (GGA-PBE), introduite par Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996 pour le code Wien2k. Cette approximation est devenue la principale approximation adaptée aux optimisations de la géométrie (Les valeurs du paramètre de maille), pour vérifier la cohérence des résultats obtenus avec les observations expérimentales et d'autres travaux théoriques, afin de s'assurer de la validité des réponses apportées par le calcul.

Cette étude nous a permis d'établir les conclusions suivantes :

-  Dans le cas du GaN dopé avec les terres rares (Eu, Sm, et Pm)
 - ☐ Pour tous les dopages : la densité d'états et structure de bande permet de bien visualiser que les spins majoritaires et les spins minoritaires localisés dans le gap de la bande interdite, ce qui indique que la double impureté ne conduit pas à la distorsion de la nature de semi-conducteur hôte.
 - ☐ Le caractère demi-métallique est favorisé avec une polarisation 100% des spin-majoritaire au niveau de Fermi.
 - ☐ Le mécanisme qui surgit est de type RKKY, Selon l'élément dopant (Pm, et Sm), et le magnétique polaron pour l'élément dopant (Eu).
 - ☐ Nous avons constaté une amélioration sur le moment magnétique total, donc utilisés pour des applications à haute-technologies, une stabilité ferromagnétique pour une configuration proche entre deux ions terres rares.
 - ☐ les alliages $Ga_{0.875}RE_{0.0625}N$ avec $RE(Sm, Pm, Eu)$ sont stable.
 - ☐ Concernant les propriétés optiques, nos prédictions obtenues pour la fonction diélectrique, l'absorption, la réflectivité, indiquent que ce composé dope avec RE ont des potentiels d'applications technologiques telles que les capteurs en optoélectronique.

□ Dans l'ordre de faire une bonne description de la structure électronique et magnétique, nous avons réalisé une étude avec le calcul GGA+U, et SOC (calcul spin orbite). Ce calcul prend par considération la corrélation entre les électrons des orbitales f.



Dans le cas des pérovskites doubles Bi_2CrZnO_6 et Bi_2CrNiO_6

□ Dans l'ordre de faire une bonne description des propriétés physiques des deux doubles pérovskites nous avons effectué un calcul GGA et TB-mBJ.

□ L'étude des propriétés élastique nous a confirmé que tous les composés, vérifient les critères de stabilité et qu'à partir de la rigidité et la ductilité que ces matériaux sont d'excellent candidat pour d'éventuelles utilisations optoélectroniques.

□ L'étude électronique montre le caractère demi-métallique ferromagnétique, les propriétés magnétiques donnent un moment magnétique total d'un nombre entier : $m_t = 2\mu_B$ pour Bi_2CrZnO_6 et $m_t = 4\mu_B$ pour Bi_2CrNiO_6 .

□ Les caractéristiques optiques sont calculées et présentées en fonction de la longueur d'onde. La transmittance atteint 60% dans les régions de lumière visible et infrarouge.

□ En analysant les propriétés thermoélectriques de l'équation de transport semi-classique de Boltzmann à température ambiante, le facteur de mérite (ZT) approche la valeur de référence de 1. Le facteur de puissance (PF) est calculé ; le composé Bi_2CrNiO_6 a une grande valeur.



Dans le cas du composé bidimensionnelle SnO massif et monocouche.

□ L'optimisation des deux structures SnO-massif et SnO-monocouche, montre une cohérence avec l'expérience et d'autres travaux théoriques.

□ Le calcul électronique montre que le SnO-monocouche a une bande interdite direct, ainsi l'estimation de l'énergie de formation implique la possibilité d'extraction du monocouche à partir de la structure massive.

□ Nos résultats de simulation montrent environ 96% de transmission optique pour SnO-monocouche.

□ La conductivité électrique est élevée dans le cas de la monocouche, ce qui montre que l'extraction de la monocouche a pour des caractéristiques importantes thermoélectrique.

En se basant sur les résultats obtenus, on peut dire que ces composés sont valables pour la spintronique. Les applications en optoélectronique, peuvent être utilisées aussi comme des dispositifs photovoltaïques, des matériaux.

Ce projet de recherche ne prétend pas tenir à sa fin. Il reste encore d'autres perspectives à propos de l'effet du co-dopage par deux impérities terre rare (sur lequel on a deux articles dans la soumission), ainsi l'étude de l'effet de GaN en fonction du nombre de couche (monocouche, bicouche, trois couches, quatre couche). Finalement l'utilisation de l'approximation HSE sur les propriétés physiques des matériaux.

Références :

- [1] S. Das Sarma. Spintronics. American Scientist, 89 516 (2001).
- [2] Itoh, H., Ohsawa, T., Inoue, J.: Magnetoresistance of Ferromagnetic Tunnel Junctions in the Double-Exchange Model. Phys. Rev. Lett. 84, 2501–2504 (2000)
- [3] Schwarz, K.: CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet. J. Phys. F: Met. Phys. L211, 16 (1986)
- [4] Bristowe, N. C., Varignon, J., Fontaine, D., Bousquet, E., & Ghosez, P. : Ferromagnetism induced by entangled charge and orbital orderings in ferroelectric titanate perovskites. Nat. Commun. 6, 1–6 (2015)
- [5] Park, J.H., Vescovo, E., Kim, H.J., Kwon, C., Ramesh, R., Venkatesan. : T. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. Nature. 392, 794–796 (1998)
- [6] Pickett, W.E., Moodera, J.S. Half metallic magnets. Phys. Today. 54, 39–44 (2001)
- [7] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. Von Molnar, M. L. Roukes, Science, 294, 1488-1495, (2001).
- [8] M. Chandra, k. Padmavathiy, j. G. Park et P. V Reddy, Modern Physics Letters B17, 1119-1125, (2003).
- [9] Boilot J P, Chimie du solide, ´Ecole Polytechnique, 1999 éd.
- [10] Rode K, Contribution à l'étude des semiconducteurs ferromagnétiques : Cas des films minces d'oxyde de zinc dopé au cobalt, Thèse de doctorat, Université Paris XI (2006)
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Science, 2004, 306, 666.
- [12] A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nat. Mater., 2007, 6, 183.
- [13] Y. D. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. N. Niu, L. Yu and B. B. Huang, Nanoscale, 3, 2011, 2301.
- [14] Ma, Y., Dai, Y., Guo, M., Niu, C., & Huang, B. .Nanoscale, 3(9), (2011) 3883. DOI:10.1039/c1nr10577a
- [15] H. L. L. Zhuang and R. G. Hennig, Appl. Phys. Lett., 103, (2013), 212102.
- [16] G. A. Trisaris, B. D. Malone and E. Kaxiras, J. Appl. Phys. 113, (2013), 233507. DOI : 10.1063/1.4811455
- [17] E. Ungersboeck, S. Dhar, G. Karlowatz, V. Sverdlov, H. Kosina and S. Selberherr, IEEE Trans. Elec. Dev. 54, (2007) 2183. DOI: 10.1109/TED.2007.902880.
- [18] Albar, A, & Schwingenschlög, U. Journal of Materials Chemistry C, 4(38), (2016). 8947–8952. DOI:10.1039/c6tc03530b.
- [19] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, Single-layer MoS₂ transistors, Nature Nanotechnology 6 (2011) 147-150. DOI: 10.1038/nnano.2010.279

- [20] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman and M. S. Strano, 7 (2012) 699-712. DOI: 10.1038/nnano.2012.193
- [21] G. X. Su, V. G. Hadjiev, P. E. Loya, J. Zhang, S. D. Lei, S. Maharjan, P. Dong, P. M. Ajayan, J. Lou and H. B. Peng, Nano Lett. 15 (2015) 506-513. DOI :10.1021/nl503857r
- [22] Du, J., Xia, C., Liu, Y., Li, X., Peng, Y., & Wei, S. (2017). Applied Surface Science, 401, (2016) 114–119. DOI:10.1016/j.apsusc.2016.12.246
- [23] Zhang, M., & Shi, J.-J. Chin. Phys. B. 23 (2014), 017301. DOI :10.1088/1674-1056/23/1/017301.
- [24] Lantri, M., Boukortt, A., Meskine, S., Abbassa, H., Cherif, Y. B., & Zaoui, A. MOD PHYS LETT B. 33 (2019) 1950327. DOI: 10.1142/S0217984919503275
- [25] Cai, L., & Feng, C. "J. Nanotechnol." Volume (2017).1–6. DOI: 10.1155/2017/6987430.
- [26] P. Kireev, la physique des semi-conducteurs, (1975), 2ième édition Mir Moscou.
- [27] P.Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136, pp. 864-871 (1964).
- [28] R.G.Parr and W.Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules ", ed. Oxford Sciences Publications, Oxford, pp. 1-325 (1989).
- [29] R.M.Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, ed. Springer-Verlag, Berlin, 1990. pp. 1-304 (1990).
- [30] W.Kohn, Rev. Mod. Phys, 71, pp. 1253-1266 (1999).
- [31] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. B. 140 (1965)1133.
- [32] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. 140, A1113 (1965).
- [33] W. Kohn, L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects” , Phys. Rev. 140 (1965), A1133-A1138.
- [34] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, “Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images”, Phys. Rev. B 56 (1997), 4900-4908.
- [35] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, “Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study”, Phys. Rev. B (57) (1998), 1505-1509.
- [36] F.Tran, P.Blaho and K. Schwars, J. Phy. Condens. Matter, 19, pp. 196208 (1–8) (2007).
- [37] A.D.Becke and E.R.Johnson, J. Chem. Phys, 124, pp. 174101 (1–13) (2006).
- [38] J.P. Perdew, M. Ernzerhof , K. Burke. J. Chem. Phys. 105(1996)9982–9985. Chem.Phys. 124 (2006) 154709.
- [39] M.A. L. Marques , J. Vidal, M. J. T. Oliveira, L. Reining, and S. Botti, Phys. Rev. B. 83(2011) 035119.

- [40] V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J.Tao, J.P. Perdew. J. Chem. Phys. 119 (2003) 12129-12137.
- [41] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1396.
- [42] K. Kim; K. D. Jordan. J. Phys. Chem. 98 (1994) 10089–10094. 99.
- [43] D. J. Chadi et M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8, 5747 (1973).
- [44] J. D. Joannopoulos et M. L. Cohen, J. Phys. C 6, 1572 (1973).
- [45] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [46] A.P.Sutton, "Electronic Structure of Materials ", ed. Clarendon Press, Oxford University, pp. 1-276 (1992).
- [47] K.Endo, K.Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids, 54, pp. 357-364 (1993).
- [48] A.Y.Liu, R.M.Wentzcovitch, and M.L.Cohen, Phys. Rev, B39, pp. 1760-1765 (1989).
- [49] R.Wentzcovitch, K.J.Chang and M.L.Cohen, Phys. Rev, B34, pp. 1071-1079 (1986).
- [50] P. Blaha,K. Schwarz,and J. Luitz,WIEN97. Technical University,Vienna,(1997).
- [51] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 14.2," ed: Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Vienna University 2014.
- [52] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, "BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities" Comp. Phys. Commun., 175 (2006) 67.
- [53]GS. Nolas, J. Sharp, and HJ. Goldsmid, Thermoelectrics: Basic Principles and New.
- [54] G. Henryk, "Integration of the boltzmann equation in the relaxation time approximation," Journal of Statistical Physics, vol. 29, no. 10, pp. 617–622, 1982.
- [55] N. W. Ashcroft andN. D. Mermin: "Solid State Physics" (Saunders College, Philadelphia, Penn., 1976), Chapter 13 & 16.
- [56] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett, 61 (21) (1988) 2472.
- [57] M. Julliere, Phys. Lett. A, 54 (3) (1975) 225.
- [58] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys, 76 (2) (2004) 323.
- [59] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, Nature 402, 790 (1999).
- [60] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [61] Ohno H, « Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic », Science, 281(5379), 951–956 (1998).
- [62] M.A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev, 96 (1954) 99.
- [63] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Phys. Rev. B, 63 (2001) 195205.

- [64] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J et Ferrand D, « Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors », *Science*, 287(5455), 1019–1022 (2000)
- [65] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science*, 287 (2000) 1019.
- [66] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 195205.
- [67] A. Kaminski and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett*, 247202 (2002) 88.
- [68] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow *Phys. Rev.Lett.* 50,2024 (1983).
- [69] Ji, Y., G. J. Strijkers, et al. (2001). "Determination of the spin polarization of half-metallic CrO₂ by point contact Andreev reflection." *Physical Review Letters* 86(24): 5585-5588.
- [70] Hu, G. and Y. Suzuki (2002). "Negative Spin Polarization of Fe₃O₄ in Magnetite/Manganite-Based Junctions." *Phys. Rev. Lett.* 89: 276601.
- [71] Sakuraba, Y., J. Nakata, et al. (2005). "Huge spin-polarization of L2(1)-ordered Co₂MnSi epitaxial Heusler alloy film." *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 44: L1100.
- [72] Soulen, R. J., J. M. Byers, et al. (1998). "Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact." *Science* 282: 85.
- [73] Bowen, M., M. Bibes, et al. (2003). "Nearly total spin polarization in La₂/3Sr₁/3MnO₃ from tunneling experiments." *Applied Physics Letters* 82(2): 233-235.
- [74] Braden, J. G., J. S. Parker, et al. (2003). "Direct Measurement of the Spin Polarization of the Magnetic Semiconductor (Ga,Mn)As." *Phys. Rev. Lett.* 91: 056602.
- [75] Bibes, M., K. Bouzehouane, et al. (2003). "Tunnel magnetoresistance in nanojunctions based on Sr₂FeMoO₆." *Applied Physics Letters* 83(13): 2629-2631.
- [76] I. Akasaki and H. Amano, *Properties of group III nitride*, édité par J. Edgar, p 3, 1994.
- [77] M. Leszczynski, *Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors*, édité par J. Edgar et al., p 3, 1998.
- [78] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J.M. Baranowski, C.T. Foxon, and T.S. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 69, 73 (1996).
- [79] M. Ueno, S. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, *Phys. Rev. B* 49, 14 (1994).
- [80] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Wiley, New York, 1, 1965.
- [81] A. Goetzberger and C. Hebling, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 62, 1 (2000).
- [82] G. Frank, E. Kaur and H. Kostlin, *Sol. Energy Mater.* 8, 387 (1983).
- [83] S. Cohen, *Thin Solid Films* 77, 127 (1981).
- [84] W. Y. Chung et al., *Sensors Actuators B* 20 (1994) p.139.

- [85] J. R. Brown et al., *Sensors Actuators B* 63, 109 (2000).
- [86] P. Nelli et al., *Thin Solid Films* 371, 249 (2000).
- [87] I. Stambolova et al., *Mater. Chem. Phys.* 63, 177 (2000).
- [88] Z. Wang, R. K. Nayak, J. A. Caraveo-Frescas and H. N. Alshareef, Recent developments in p-type oxide semiconductor materials and devices, *Adv. Mater.* 28 (2016) 3831-3892.
- [89] R. C Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene *J. Appl. Phys.* 78 189 (1993)
- [90] H. Ohno, “Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic,”: *Science* 281. 951 (1998)
- [91] J. Blinowski, P. Kacman, and J. A. Majewski, “Ferromagnetic superexchange in Cr-based diluted magnetic semiconductors”: *Phys. Rev. B* 53, 9524 (1996).
- [92] M. Zhang and J. -J. Shi *Chin. Phys. B* 23 017301 (2014).
- [93] L. Cai and C. Feng *J. Nanotechnol.* 2017 1-6 (2017).
- [94] M. Lantri, A. Boukortt, S. Meskine, H. Abbassa, Y. B. Cherif and A. Zaoui *Mod. Phys. Lett. B* 33 1950327 (2019).
- [95] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [96] Y. A. Botchkarev, A. Salvador, B. Sverdlov, J. Myoung, and H. Morko *J. Appl. Phys.* 77 4455 (1995).
- [97] Mingjun Pang, Yongzhong Zhan, Maoxing Ling , Shuangjie Wei, Ya Liua , Yong Du. *Solid. State. Commun.* **151** 1135–1140 (2011)
- [98] Zhi-jian Wu, Er-jun Zhao, Hong-ping Xiang, Xian-feng Hao, Xiao-juan Liu, and Jian Meng *Phys. Rev. B* **76** 054115 (2007)
- [99] A. Fakhim Lamrani, M. Belaiche, A. Benyoussef, A. ElKenz, E.H. Saidi *J Supercond Nov. Magn.* 25503–507 (2012). DOI:10.1007/s10948-011-1317-z.
- [100] M. S. Park and B. I. Min *Phys. Rev. B* 68 224436 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.68.224436.
- [101] J. Xie *J. Magn. Mater* 322 L37-L41 (2010). DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.04.031 .
- [102] A. Fakhim Lamrani, M. Belaiche, A. Benyoussef, A. ElKenz, E.H. Saidi *J. Magn. Mater* 322 454–458 (2010). DOI:10.1016/j.jmmm.2009.09.075.
- [103] A. Kaminski, S.D. Sarma, et al., *Phys. Rev. Lett.* 88 247202 (2002). DOI: DOI: 10.1103/Phys-RevLett.88.247202.
- [104] C. Timm, F. Schafer, F. von Oppen, et al., *Phys. Rev. Lett.* 89 137201 (2002). DOI :10.1103/Phys- 370 RevLett.89.137201
- [105] S.-H. Hung and H.-T. Jeng, *Materials*, 13, 4381 (2020). doi:10.3390/ma13194381
- [106] A. Rubio-Ponce, A. Conde-Gallardo and D. Olguin, *Phys. Rev. B* 78, 035107 (2008)

- [107] B. Amin, M. I. Ahmad, S. Maqbool, G. Said and R. Ahmad J. Appl. Phys. 109 023109 (2011).
- [108] C. M. I. Okoye J. Phys. Condens. Matter 15 5945 (2003).
- [109] F. Wooten, 1972 Optical Properties of Solids (Oxford University Press)
- [110] M. Feneberg, M. Rppischer, C. Cobet, N. Esser, J. Schrmann, T. Schupp and R. Goldhahn Phys. Rev.B 85 155207 (2012). DOI : 10.1103/PhysRevB.85.155207.
- [111] D. R. Penn Phys. Rev. 128 2093 (1962). DOI : 10.1103/PhysRev.128.2093.
- [112] I. Z. Mohamed, B. Zouaoui, L. Boutaleb and B. Hamza Sensors & Transducers 27 374-384 (2014).
- [113] G. K. H. Madsen and D. J. Singh BoltzTraP:Comput. Phys. Commun. 175 67-71 (2006). DOI:10.1016/j.cpc.2006.03.007.
- [114] W. Wen-Tao, W. Ke-Chen, M. A. Zu-Ju, S. Rong-Jian, W. Yong-Qin and L. Qiao-Hong Chin. J. Struc.Chem. 31 1613–1617 (2012)
- [115] A. H. Reshak RSC Advances 4(108) 63137–63142 (2014).DOI :10.1039/c4ra13342k
- [116] W. Wen-Tao, W. Ke-Chen, M. A. Zu-Ju, S. Rong-Jian, W. Yong-Qin and L. Qiao-Hong Chin. J. Struc.Chem. 31 1613–1617 (2012):
- [117] A. H. Reshak RSC Advances 6 72286–72294 (2016). DOI: 10.1039/C6RA14685F.
- [118] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [119] ATOMISTITIX TOOLKIT version 2018.06, Quantum Wise A/S. "www.quantumwise.com".
- [120] S. Smidstrup et al. QuantumATK: an integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools. J. Phys.: Condens. Matter 32 (2020) 015901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab4007>.
- [121] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys.Rev. 140(4A) (1965) A1138-A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [122] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [123] Luiz G. Ferreira, Marcelo Marques, and Lara K. Teles. Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors. Phys. Rev. B, 78:125116, Sep 2008.doi:10.1103/PhysRevB.78.125116.
- [124] Luiz G. Ferreira, Marcelo Marques, and Lara K. Teles. Slater half-occupation technique revisited: the LDA-1/2 and GGA-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors.

AIP Adv., 1(3):032119, 2011. doi:10.1063/1.3624562.

[125] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton Phys. Rev. B 57,1505–1509 (1998)

[126] S.-H. Hung and H.-T. Jeng, Materials, 13, 4381 (2020). doi:10.3390/ma13194381

[127] A. Rubio-Ponce, A. Conde-Gallardo and D. Olguin, Phys. Rev. B 78, 035107 (2008).

[128] Slassi, A. Opt Quant Electron (2016) 48:160. DOI 10.1007/s11082-015-0287-y

[129] R. C Powell, N. E. Lee, Y. W. Kim, and J. E. Greene, J. Appl. Phys. 73, 189 (1993). 345 DOI:10.1063/1.359474.

[130] Ul Haq, B., Ahmed, R., Shaari, A., El Haj Hassan, F., Kanoun, M. B., & Goumri-Said, S. Solar Energy, 107, (2014) 543552. DOI:10.1016/j.solener.2014.05.013.

[131] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordstrom, Phys. Rev. B 64, (2001) 195134. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.195134.

[132] WU W.T. et al. Chinese J. Struct. Chem.31 (2012) 1613-1617

[133] Mahmood, Q., Yaseen, M., C Bhamu, K., Mahmood, A., Javed, Y., & M Ramay, S. Chinese Physics B, 27 (2018), 037103. DOI: 10.1088/1674-1056/27/3/037103.

[134] Ramachandran T, Rajeevan N E and Pradyumnan P P Mater. Sci.Appl. 4 (2013) 816.DOI:10.4236/msa.2013.412104.

[135] K. Hocine, O. Cheref, K. Bettine, D. Rached, S. Benalia, M. Rabah, N. Benkhetou, H. Rached. 5

[136] WU W.T. et al.: The First Principles Investigations of the Thermoelectric Properties of GaN with p-and n-Type Doping. Chinese J. Struct. Chem.31 (2012) 16131617.

[137] De Groot, R.A., Mueller, F.M., Van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983)

[138] Dai, X., Liu, G., Fecher, G.H., Felser, C., Li, Y., Liu, H.: J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009)

[139] Liu, G.D., Dai, X.F., Liu, H.Y., Chen, J.L., Li, Y.X., Xiao, G.,Wu: Phys. Rev. B 77, 014424 (2008)

[140] Abbad, A., Benstaali, W., Bentounes, H.A., Bentata, S., Benmalem, Y.: Solid State Commun. 228, 36 (2016)

[141] Benkabou, M., Rached, H., Abdellaoui, A., Rached, D., Khenata, R., Elahmar, M.H., Bin-Omran, J.: Alloys Compd. 647, 276 (2015)

[142] Wei, X.P., Deng, J.B., Chu, S.B., Mao, G.Y., Hu, L.B., Yang, M.K., Hu, X.R.: Comput. Mater. Sci. 50, 1175 (2011)

- [143] Xie, H.H., Gao, Q., Li, L., Lei, G., Mao, G.Y., Hu, X.R., Deng, J.B.: *Comput. Mater. Sci.* 103, 52 (2015)
- [144] Bouadjemi, B., Bentata, S., Abbad, A., Benstaali, W., Bouhafs, B.: *Solid State Commun.* 168, 6 (2013)
- [145] Souidi, A., Bentata, S., Benstaali, W., Bouadjemi, B., Abbad, A., Lantiri, T.: *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 43, 196 (2016)
- [146] Wang, S., Pratama, F. R., Ukhtary, M. S., & Saito, R.: Independent degrees of freedom in two-dimensional materials. *Phys. Rev. B.* 101, (2020)
- [147] Park, J.H., Vescovo, E., Kim, H.J., Kwon, C., Ramesh, R., Venkatesan, R.: Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature.* 392, 794–796 (1998)
- [148] Pickett, W.E., Moodera, J.S. Half metallic magnets. *Phys. Today.* 54, 39–44 (2001)
- [149] P. Hohenberg, W. Kohn. : Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. Lett.* 81,
- [150] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria, (2001)
- [151] Madsen, G. K. H., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., Nordström, L. : Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Phys. Rev. B.* 64, (2001)
- [152] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. : Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868 (1996)
- [153] Tran, F., & Blaha, P. : Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys. Rev. Lett.* 102, (2009)
- [154] Y.S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 205212.
- [155] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [156] N. Arıkan, G.D. Yildiz, Y.G. Yildiz, A. İyigör. : Electronic, Elastic, Vibrational, and Thermodynamic Properties of HfIrX (X= As, Sb, and Bi) Compounds: Insights from DFT-Based Computer Simulation. *J. Electron. Mater.* 1-11 (2020)
- [157] J. Wang, Y. Zhou. : Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nanolaminate M_2AlC ($M= Ti, V, Nb, \text{ and } Cr$) ceramics. *Phys. Rev. B.* 69, 214111 (2004)
- [158] Zhai, H., Li, X., & Du, J. : First-Principles Calculations on Elasticity and Anisotropy of Tetragonal Tungsten Dinitride under Pressure. *MATERIALS TRANSACTIONS.* 53(7), 1247–1251 (2012)
- [197] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik (mit Ausschluss der Kristalloptik)*, B. G. Teubner, Berlin, Germany, (1910)

- [160] A. Reuss, "Berechnung der fließgrenze vonmischkristallen auf grund der plastizität"atsbedingung für einkristalle,"ZAMM—Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. 9, 49–58 (1929)
- [161] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," Proceedings of the Physical Society, Section A.65, 349–354 (1952)
- [162] S. F. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 45, 823–843 (1954)
- [163] Huijun, Wan., Weibo, Yao., Dongwen, Zeng., Jie, Zhou., Wen, Ruan., Lina, Liu., Yufeng, Wen.: Structural, Elastic, Electronic, and Magnetic Properties of a New Full-Heusler Alloy Mn₂MgGe: First-Principles Calculations. J. Supercond. Nov. Magn. (2019)
- [164] Mahmood, Q., Yaseen, M., C Bhamu, K., Mahmood, A., Javed, Y., & M Ramay, S. : Magnetism, optical, and thermoelectric response of CdFe₂O₄ by using DFT scheme. Chinese. Physics .B. 27(3), 037103 (2018)
- [165] Park, J.H.; Vescovo, E.; Kim, H.J.; Kwon, C.; Ramesh, R.; Venkatesan, T. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. Nature 1998, 392, 794–796.
- [166] Pickett, W.E.; Moodera, J.S. Half metallic magnets. Phys. Today 2001, 54, 39–44.
- [167] Penn, D. R. : Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors. Phys. Rev, 128, 2093–2097 (1962)
- [168] Saeed, Y., Amin, B., Khalil, H., Rehman, F., Ali, H., Khan, M. I. Shafiq, M. : Cs₂NaGaBr₆: a new lead-free and direct band gap halide double perovskite. RSC Advances. 10, 17444–17451 (2020)
- [169] Wooten F 1972 Optical Properties of Solids (Oxford University Press)
- [170] Child, M., Koskinen, O., Linnanen, L., Breyer, C. : Sustainability guardrails for energy scenarios of the global energy transition. Renew. Sustain. Energy Rev. 91, 321–334 (2018)
- [171] Madsen, G. K. H., Singh, D. J. : BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. Comput. Phys. Commun. 175, 67–71 (2006)
- [172] Madsen, G. K. H., Singh, D. J. : BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. Comput. Phys. Commun. 175, 67–71 (2006)
- [173] Malki, S., El Farh, L. : First-Principles Investigation on Thermoelectric Properties of VSb₂ Material. Int. J. Thermophys. 41, (2020)
- [174] Bahuguna, B. P. P., Saini, L. K., Sharma, R. O., Tiwari, B. : (2018). Hybrid functional calculation of electronic and thermoelectric properties of GaS, GaSe, and GaTe monolayer. J. Phys. Chem. Chem. Phys. 20, (2018)

- [175] Tritt, T. M., & Subramanian, M. A. : (2006). Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. MRS Bulletin. 31, 188–198 (2006)
- [176] K. Hocine., O. Cheref, K. Bettine., D. Rached., S. Benalia., M. Rabah., N. Benkhetto, H. Rached. : The Structural, Electronic, Optical and Thermo-Electric Properties of Oxynitride Perovskite CaTaO₂N. SPIN. 10, 2050007 (2020)
- [177] Haque, E., & Hossain, M. A. : First-principles study of elastic, electronic, thermodynamic, and thermoelectric transport properties of TaCoSn. Results in Physics. 10, 458–465 (2018)
- [178] K. Kaur. : TiPdSn A half Heusler compound with high thermoelectric performance. EPL. 117, 47002 (2017)
- [179] Mohyedin, M. Z., Taib, M. F. M., Radzwan, A., Shaari, A., Mustaffa, M., Haq, B. U., & Yahya, M. Z. A. : First Principles Study of The Effect of Spin-Orbit Coupling on Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride. Comput. Theor. Chem. 112851 (2020)
- [180] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Science, 2004,306, 666.
- [181] A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nat. Mater., 2007, 6, 183.
- [182] Y. D. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. N. Niu, L. Yu and B. B. Huang, Nanoscale, 3, 2011, 2301.
- [183] Bafekry, A., Nguyen, C. V., Goudarzi, A., Ghergherehchi, M., & Shafieirad, M. Investigation of strain and doping on the electronic properties of single layers of C₆N₆ and C₆N₈: a first principles study. RSC Advances, 10(46), (2020). 27743–27751. DOI:10.1039/d0ra04463f.
- [184] Ma, Y., Dai, Y., Guo, M., Niu, C., & Huang, B. Graphene adhesion on MoS₂ monolayer: An ab initio study. Nanoscale, 3(9), (2011) 3883. DOI:10.1039/c1nr10577a
- [185] Baafekry, A., Yagmurcukardes, M., Akgenc, B., Ghergherehchi, M., & Nguyen, C. Van der Waals heterostructures of MoS₂ and Janus MoSSe monolayers on graphitic boron-carbon-nitride (BC₃, C₃N, C₃N₄ and C₄N₃) nanosheets: a first-principles study. Journal of Physics D: Applied Physics (2020). DOI: 10.1088/1361-6463/ab876c
- [186] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman and M. S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. Nature Nanotechnology, 7 (2012) 699-712. DOI: 10.1038/nnano.2012.193
- [187] G. X. Su, V. G. Hadjiev, P. E. Loya, J. Zhang, S. D. Lei, S. Maharjan, P. Dong, P. M. Ajayan, J. Lou and H. B. Peng. Chemical Vapor Deposition of Thin Crystals of Layered Semiconductor SnS₂ for Fast Photodetection Application. Nano Lett. 15 (2015) 506-513. DOI :10.1021/nl503857r

- [188] T. Nautiyal, S. J. Youn, and K. S. Kim, (2003). Effect of dimensionality on the electronic structure of Cu, Ag, and Au. *Physical review B*, 68 (2003) 033407.
- [189] Y. Kayanuma. Wannier excitons in low-dimensional microstructures : Shape dependence of the quantum size effect. *Physical Review B*, 44 (1991) 13085.
- [190] Du, J., Xia, C., Liu, Y., Li, X., Peng, Y., & Wei, S. (2017). Electronic characteristics of p-type transparent SnO monolayer with high carrier mobility. *Applied Surface Science*, 401, (2016) 114–119. DOI:10.1016/j.apsusc.2016.12.246
- [191] H. L. L. Zhuang and R. G. Hennig, *Appl. Phys. Lett.*, 103, (2013), 212102.
- [192] G. A. Trisaris, B. D. Malone and E. Kaxiras .Optoelectronic properties of single-layer, double-layer, and bulk tin sulfide: A theoretical study.*J. Appl. Phys.*113, (2013), 233507. DOI : 10.1063/1.4811455
- [193] E. Ungersboeck, S. Dhar, G. Karlowatz, V. Sverdlov, H. Kosina and S. Selberherr. The Effect of General Strain on the Band Structure and Electron Mobility of Silicon. *IEEE Trans. Elec. Dev.*54, (2007) 2183. DOI: 10.1109/TED.2007.902880.
- [194] Albar, A, & Schwingenschlögl, U. Magnetism in 3d transition metal doped SnO. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(38), (2016). 8947–8952. DOI:10.1039/c6tc03530b.
- [195] Murnaghan F D 1944 The Compressibility of Media under Extreme Pressures *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 30 244.
- [196] J. Pannetier and G. Denes, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 36 (1980),2763.
- [197] Varley J B, Schleife A, Janotti A and Van de Walle C G. Ambipolar doping in SnO. *Appl. Phys. Lett* 103 (2013). 082118 .DOI: 10.1063/1.4819068.
- [198] Y.R. Wang, S. Li, J.B. Yi. Transition Metal Doped Tin Monoxide Monolayer: A First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 4651–4661. DOI : 10.1021/acs.jpcc.7b12282 .
- [199] Muñoz, E. L., Carbonari, A. W., Errico, L. A., Bibiloni, A. G., Petrilli, H. M., & Rentería M. TDPAC study of Cd-doped SnO.Hyperfine Interact. 178(1-3), (2007) 37–43. DOI:10.1007/s10751-008-9653-5
- [200] Es-Smaili, A., Fazouan, N., & Atmani, E. H. Enhanced optical and thermoelectric properties of ZnS monolayer and stacked bilayer compared with bulk. *Mater. Res. Express* in press. 2019 DOI : 10.1088/2053-1591/ab56fa.
- [201] W. Wan, Y. Ge and Y. Liu. Strong phonon anharmonicity and low thermal conductivity of monolayer tin oxides driven by lone-pair electrons. *Applied Physics Letters*, 114 (2019) 031901. DOI: 10.1063/1.5063560

- [202] Biswas, R. K., & Pati, S. K. Vibrational Spectra of MO (M= Sn/Pb) in Their Bulk and Single Layer Forms: Role of Avoided Crossing in their Thermodynamic Properties. (2019) arXiv preprint arXiv:1907.08836.
- [203] Zhou, W., & Umezawa, N. Band gap engineering of bulk and nanosheet SnO: Insight into the interlayer Sn-Sn lone pair interactions . *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17(27) (2015) 17816–17820. DOI: 10.1039/C5CP02255J.
- [204] Y.R. Wang, S. Li, J.B. Yi. Transition Metal Doped Tin Monoxide Monolayer: A First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 4651–4661. DOI : 10.1021/acs.jpcc.7b12282 .
- [205] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865. DOI : 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [206] F. Tran, P. Blaha. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys. Rev. Lett.* 102, (2009) 226401. DOI :10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [207] Yalcin, B. G., Bagci, S., Ustundag, M., & Aslan, M. Electronic and optical properties of BBi and AlBi: Hybrid (YS-PBE0) function Computational Materials Science, 98, (2015). 136–141. DOI:10.1016/j.commatsci.2014.11.010.
- [208] Becke, A.D., Roussel, M.R. Exchange holes in inhomogeneous systems: a coordinate-space model. *Phys.Rev. A* 39, (1989) 3761–3766 . DOI : 10.1103/PhysRevA.39.3761.
- [209] Wooten F 1972 *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press).
- [210] Alouani M, Wills J. Calculated optical properties of Si, Ge, and GaAs under hydrostatic pressure. *Physical Review B*. 54 (1996) :2480-2490. DOI :10.1103/PhysRevB.54.2480
- [211] Dressel M, Grüner G. Cambridge: Cambridge University Press; 2002. DOI : 10.1017/CBO9780511606168.
- [212] Penn D R. Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors. *Physical Review*, 128(5), (1962) 2093–2097. DOI: 10.1103/PhysRev.128.2093.
- [213] Bafekry, A., Obeid, M., Nguyen, C., Bagheri Tagani, M., & Ghergherehchi, M. Graphene hetero-multilayer on layered platinum mineral Jacutingaite (Pt₂HgSe₃): Van der Waals heterostructures with novel optoelectronic and thermoelectric performances. *Journal of Materials Chemistry A* (2020). DOI: 10.1039/d0ta02847a
- [214] Pei, Y., Liu, W., Shi, J., Chen, Z., & Wang, G. Fabrication and Characterization of p-Type SnO Thin Film with High c-Axis Preferred Orientation. *Journal of Electronic Materials*, 45(11), (2016). 5967–5973. DOI:10.1007/s11664-016-4816-7
- [215] Jacques I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1975

- [216] Madsen G K H, Schwarz K and Singh D J. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput. Phys. Commun* . 175. (2006). 67-71 DOI : 10.1016/j.cpc.2006.03.007
- [217] Bahuguna, B. P. P., Saini, L. K., Sharma, R. O., & Tiwari, B. Hybrid functional calculations of electronic and thermoelectric properties of GaS, GaSe, and GaTe monolayers. *R. Soc. Chem.*,20 (2018), 28575--28582 DOI:10.1039/c8cp04723e.
- [218] Ramachandran T, Rajeevan N E and Pradyumnan P P *Mater. Sci.Appl.* 4 (2013) 816. DOI:10.4236/msa.2013.412104.
- [219] K. Hocine, O. Cheref, K. Bettine, D. Rached, S. Benalia, M. Rabah, N. Benkhetrou, H. Rached.
- [220] Hoat, D. M. Comparative study of structural, electronic, optical and thermoelectric properties of GaS bulk and monolayer. *Philosophical Magazine*, (2018). 1–16. DOI: 10.1080/14786435.2018.1560513

Résumé

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés : structurales, électroniques, élastiques, magnétiques, et optiques. Ainsi la théorie semi-classique de Boltzmann moyennant le code BoltzTrap, pour le calcul des propriétés de transport des composés : GaN dopé par simple et double terres rares. Des nanostructures 2D (SnO). Et les matériaux double pérovskites à base des métaux de transitions Bi_2CrMO_6 avec $M(Zn-Ni)$.

Nous avons calculé les propriétés électroniques, magnétiques, optiques, et de transport du composé GaN dopé avec une série des TR (Terres Rares). Au fait nous avons discuté le mécanisme qui contrôle le ferromagnétisme. Ainsi, que la stabilité énergétique. Dans ce contexte, nous allons élargi le champ d'applications des matériaux ferromagnétiques, de telle sorte à les rendre plus adéquat à la nanotechnologie des énergies renouvelables telle que les propriétés optiques et thermoélectriques.

Un accent particulier est mis sur la comparaison entre la physique de volume et surface. En effet, une étude approfondie a été faite sur les nanostructures SnO-2D dans l'état massif et monofeuillet, pour tirer les propriétés électroniques, optiques, et celles de transports. En utilisant 10 Å comme un vide le long de l'axe Z. L'introduction du vide de 10 Å le long de l'axe Z peut être une barrière suffisante pour éviter une interaction entre les monocouches SnO adjacentes.

Mots clés : DMS, Couplage ferromagnétique, double pérovskite, transmittance, réflectivité, facteur de mérite, facteur de puissance, BoltzTrap.

Abstract

We performed a theoretical study using the Linearized Full Potential Augmented Plane Wave Method (FP-LAPW) based on Density Functional Theory (DFT) to determine the properties, (structural), electronic, elastic, magnetic, optics, as well as the semi-classical theory of Boltzmann using the BoltzTrap code for the calculation of the transport properties of compounds: GaN doped rare earth, two-dimensional material SnO, and double perovskite materials based on transition metals Bi_2CrMO_6 with $M(Zn-Ni)$.

We have calculated the electronic, magnetic, optical, and transport properties of GaN compound doped with a series of rare-earth. In fact, we have discussed the mechanism that controls ferromagnetism and energetic stability. In this context, we will broaden the scope of applications of ferromagnetic materials in order to make them more suitable for renewable energy nanotechnologies such as optical, and thermoelectric properties.

A special emphasis is put on the comparison between bulk and surface physics, indeed an extensive study has been done on SnO-2D nanostructures in the bulk and single-layer state to derive electronic, optical and transport properties using 10 Å as a void along the z-axis. The introduction of the 10 Å void along the z-axis can be a sufficient barrier to avoid interaction between adjacent SnO monolayers.

Keywords: DMS, Ferromagnetic coupling, double perovskite, transmittance, reflectivity, figure of merit, power factor, BoltzTrap.