

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



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE D'ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

MEMOIRE DE MAGISTER

EN

PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE ET DE SEMI-CONDUCTEURS

Présenté par :

Djamel TRARI

THÈME

Propriétés Electroniques du YVO_3 , $CaVO_3$
Et Leur Composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$

Soutenue le : **08/12/2010** devant la commission d'examen :

Pr. G.MERAD

Pr. A. Houari

Pr. A. Benzair

Dr. H. I. FARAOUN

Président

Examineur

Examineur

Rapporteur

Université de Tlemcen

Université de Tlemcen

Université de Sidi Belabes

Université de Tlemcen

Année Universitaire 2010/2011

A la mémoire de ma chère mère Allah yerhamha.

A mon père Allah yechafih

*A ma femme qui n'a ménagé aucun
effort pour la réussite de ce travail*

A mes deux filles Esmaa et Radjaa

Allah yahfadhome

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

*Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER) de la faculté des sciences, sous la direction de M^{elle} **Houda Imane Faraoun** Maître de conférences à l'université de Tlemcen.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M^{elle} **H.I.Faraoun** pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à monsieur **G. MERAD**, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.*

*Je remercie sincèrement **Mr A.Benzair**, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, et au **Mr A.Houari** Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Mr H.AOURAG** Professeur à l'université de Tlemcen de sa bien vaillance sur la recherche scientifique et les chercheurs.*

*Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements aux membres du laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM) surtout **Karim Mustapha BENABADJI** qui n'a ménagé aucun effort pour m'aider durant tout ce travail, **Hocine, Benali** et **Ibrahim** sans oublier les chères sœurs **Amina, Hayet, Amaria, Imane, Fatiha, Sara, Soumia** et toutes les personnes qui m'ont aidé de prêt ou de loin pour la réussite de ce travail.*

*A ma famille et toutes les
personnes qui me sont chères*

*L'attribution d'une réalité physique quelconque aux calculs de l'histoire passée
de l'électron est pure affaire de goût.*

Werner Heisenberg

*La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est
quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi*

Albert Einstein

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	8
Références.....	10
CHAPITRE I : GENERALITES.....	11
Introduction.....	12
I. Propriétés électroniques des matériaux.....	13
Introduction.....	13
I.1. Les isolants.....	14
I.2. Les métaux.....	15
I.3. Les semi-conducteurs intrinsèques.....	16
I.3.1. Gap directe.....	16
I.3.2. Gap indirecte.....	17
I.4. Les semi-conducteurs extrinsèques.....	18
II. Métaux de transition.....	19
II.1. Tableau périodique et orbitale.....	19
II.2. Caractéristiques générales.....	20
II.3. Utilisations des métaux de transition.....	20
II.4. Métaux lourds.....	20
III. Les isolants de Mott et la transition de Mott	21
III.1. Expérience de pensée.....	21
III.2. Exemple de système physique.....	22
III.2.1. CuO et les oxydes métalliques.....	22
III.2.2. Les terres rares.....	23
III.2.3. Les cristaux organiques.....	23
IV. Matériaux étudiés	23
IV.1. Introduction.....	23
IV.2 Structure cristalline	24
Référence.....	25
CHAPITRE II : ETUDE THEORIQUE	26
Introduction.....	27
I. L'équation de Schrödinger à un electron.....	28
I.1 Hamiltonien exacte du cristal.....	28
I.2 Equation de Schrödinger.....	28
II. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	29
III. La méthode Hartree- Fock	30

SOMMAIRE

IV. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	34
V. La fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation locale (DFT LDA, GGA).....	35
V.1. Le théorème de Khon et Hohenberg	35
V.2. Les Equations de Khon et Sham	36
VI. Pratique de la DFT.....	38
VII. Pseudopotentiels.....	38
VII.1. Méthodologie.....	38
VII.2. Condition sur les pseudofonction.....	39
VII.3. la méthode des pseudopotentiels (P.M).....	39
VII.3.1. Formalisme mathématique	40
VII.3.2. Les modèles des pseudopotentiels.....	41
VII.3.2.1. Le modèle local.....	42
VII.3.2.2. Le modèle non local.....	43
a- Modèle de Heine et Abarenkov.....	43
b- Modèle de Gauss	44
VIII. Les méthodes tout électrons.....	45
*La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW).....	45
Références.....	47
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	48
Introduction.....	49
I. Propriétés structurales et électroniques des alliages YVO_3 et $CaVO_3$	49
I.1. Propriétés structurales.....	49
I.2. Propriétés électroniques.....	51
II. Simulation du composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$	54
II.1. Propriétés structurales.....	54
II.2. Propriétés électroniques.....	56
III. CONCLUSION	59
Références.....	60
CONCLUSION GENERALE.....	61

Liste des acronymes

Gpa : Giga Pascale

$\mu_B/f.u$: Magnéton de Bohr par Formule Unitaire

Vasp : (En Anglais) Vienna Ab-initio Simulation Package Wien

DFT: (En Anglais) Density Functional Theory

TDDFT: (En Anglais) Time-Dependent Density Functional Theory

GGA: (En Anglais) generalized gradient approximation

LDA: (En Anglais) Local Density Approximation

FP-LAPW: (En Anglais) Full Potential Linearized Augmented Plane Waves

LMTO : (En Anglais) linearized muffi-tin orbitals

Ry: Rydberg (1Ry =13,6 eV)

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La physique du solide a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, notamment de leurs propriétés électroniques et optiques. Le développement des matériaux en générale, a toutefois considérablement progressé durant le dernier siècle depuis que les scientifiques ont découvert la relation entre la structure élémentaire de la matière et ses propriétés. La science des matériaux a permis de modéliser des milliers des matériaux avec des caractéristiques spécifiques qui répondent aux besoins d'une industrie en pleine expansion.

Les oxydes de métaux de transition forment une grande classe de composés, riche et pas encore bien compris. Longtemps considérés comme des composés d'intérêt académique. Ils sont étudiés depuis quelques années en vue d'applications diverses, en raison de leurs propriétés électriques ou magnétiques extraordinaires. Depuis la découverte de la pierre d'aimant magnétique, déjà connu par les anciens Grecs [1], les oxydes de métaux de transition ont été connus par leurs propriétés physiques inattendues. Les premières applications technologiques de la pierre d'aimant, l'aiguille de boussole, remonte à au moins l'an 1100 et peut-être même beaucoup plus loin [2].

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques remarquables, les oxydes de métaux de transition sont utilisés dans de nombreuses applications telles que l'enregistrement magnétique, la conversion et le stockage de l'énergie, la microélectronique, la catalyse... En particulier, l'utilisation des matériaux magnétiques reste aujourd'hui incontournable pour la production et l'utilisation de l'énergie électrique. Ces matériaux sont également très utilisés, sous forme de couches ou de multicouches, pour la lecture, l'écriture ou le stockage d'informations (microinformatique, enregistrement audio/vidéo...).

Le premier effort sérieux pour comprendre la structure électronique des oxydes de métaux de transition (TM) datent des années 30. De Boer et Verwey [8] ont souligné que les composés comme le NiO sont des isolants, bien que la théorie de bande de Wilson et Bloch [4,5] prédit qu'ils soient métalliques en raison de la bande 3d partiellement rempli.

Un aspect important de la structure électronique des oxydes de métaux de transition concerne la modification de leurs propriétés par le dopage ou l'alliage. La

supraconductivité à haute T_c dans les cuprites en couches minces [7], la magnétorésistance colossale dans les oxydes de manganèse [8,9], et la transition de phase particulière de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [10] en sont des exemples.

Nous nous intéressons dans cette thèse à l'étude des propriétés électroniques du YVO_3 et $CaVO_3$ et leur composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$. Un phénomène assez particulier a été observé dans ce composé. Il s'agit d'une transition de phase. Le YVO_3 est un isolant antiferromagnétique avec un gap optique d'environ 1.2eV et un comportement magnétique assez variable avec la température. Les propriétés du $CaVO_3$ sont moins claires. Expérimentalement, il a été reporté isolant, métallique, Pauli paramagnétique puis Curie-Weiss paramagnétique. Le dopage dans cet oxyde est intéressant à cause de la transformation de l'isolant Mott-Hubbard YVO_3 vers le métal, $CaVO_3$. La métallicité du $CaVO_3$ pourrait être expliquée par une corrélation électronique plus importante comparée au cas du YVO_3 . Le composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ passe de l'isolant vers le métal en ajoutant du Ca, ce qu'on peut associer avec la diminution de la longueur de la liaison Y-O. Une étude *ab-initio* détaillée de la structure électronique des deux matériaux ainsi que leur composé serait à même d'expliquer l'origine de leur comportement.

Ce travail est présenté en trois parties. La première sera consacrée à une brève description des propriétés électroniques des matériaux et de certains phénomènes importants comme la transition de Mott. Dans la deuxième partie sont exposées les méthodes de calculs utilisées, en l'occurrence la méthode FP-LAPW et la méthode des pseudo-potential *ab-initio* de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT). La dernière partie est dédiée à l'exposé des résultats et leur discussion. En dernier lieu, une conclusion générale suit par des perspectives pour résumer l'essentiel des points abordés et énumérer les résultats les plus intéressants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Référence :

- [1] Lucretius Carus, De Rerum Natura, 1st century BC
- [2] D. C. Mattis, The Theory of Magnetism (Springer, Berlin, 1981)
- [4] F. Bloch, Z. Phys. 57, 545 (1929)
- [5] A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A 133, 458 (1931)
- [6] L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B 5, 290, (1972); 5, 306 (1972)
- [7] J.G. Bednorz and K.A. Muller, Z. Phys. B 64, 189 (1986)
- [8] R.M. Kusters, J. Singleton, D.A. Keen, R. McGreevy, and W. Hayes, Physica B 155, 362 (1989)
- [9] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, Science 264, 413 (1994)
- [10] P. D. Dernier and M. Marezio, Phys. Rev. B 2, 3771 (1970)

CHAPITRE I

GENERALITES

CHAPITRE I : GENERALITES

Introduction

I. Propriété électronique des matériaux

Introduction

I.1. Les isolants.

I.2. Les métaux.

I.3. Les semi-conducteurs intrinsèque.

I.1.1. Gap directe.

I.1.2. Gap indirecte.

I.4. Les semi-conducteurs extrinsèque

II. Métaux de transitions :

II.1. Tableau périodique et orbitale

II.2. Caractéristiques générales

II.3. Utilisations des métaux de transition

II.4. Métaux lourds

III. Les isolants de Mott et la transition de Mott.

III.1. Expérience de pensée

III.2. Exemple de système physique

III.2.1. CuO et les oxydes métalliques

III.2.2. Les terres rares.

III.2.3. Les cristaux organiques

IV. Matériaux étudiés

VI.1. Introduction

VI.2 Structure cristalline

Références

Introduction :

La physique du solide est forte de nombreuses réussites dans la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, notamment de leurs propriétés électroniques et optiques. Nous traiterons ici principalement des propriétés électroniques des trois classes de matériaux : les isolants, les métaux, et les semi-conducteurs.

Avant de voir en détails les propriétés des métaux et isolants, il faut définir un certain nombre de termes indispensables, illustrés par la figure 1. Selon l'image de l'atome, les électrons sont répartis en orbitales autour du noyau atomique, on peut ainsi définir des niveaux d'énergie : les électrons les plus "proches" du noyau sont ceux dont l'énergie est la plus faible, et les plus "éloignés" sont ceux d'énergie plus élevée. Les électrons effectuent ainsi des "sauts" d'un niveau d'énergie à un autre, lorsque l'atome acquiert ou perd de l'énergie.

Dans un solide, les atomes ne sont plus isolés mais liés d'une manière ou d'une autre (liaison covalente, ionique, métallique...), les orbitales s'hybrident souvent, et les bandes d'énergies des atomes voisins "s'interpénètrent" en quelque sorte, on aura donc un schéma de bandes qui dépendra de la position de l'électron dans le matériau. Le modèle physique décrivant tout cela est la théorie des bandes, et elle est de première importance pour déterminer les propriétés électroniques des matériaux.

Fondamentalement, on donne trois noms aux électrons selon leur "utilité" dans le matériau : les électrons de cœur sont ceux qui restent proches du noyau atomique, et ne sont quasiment pas affectés par les atomes voisins (ils restent en place comme si l'atome était isolé), ils ne sont donc pas très intéressants. Les électrons de valence, comme leur nom l'indique, servent aux liaisons entre les atomes. Enfin, les électrons de conduction sont ceux qui sont quasiment libres et peuvent passer d'un atome à l'autre : ce sont eux qui peuvent servir à la conduction du courant.

Comme il existe plusieurs niveaux d'énergie contenant des électrons de valence (respectivement de conduction), on parle de bandes de valence (respectivement de conduction). Le spectre énergétique d'un matériau sera donc un schéma de bandes. Chaque bande (chaque niveau d'énergie) peut contenir jusqu'à deux électrons, on peut ainsi parler de bande vide (aucun électron dans la bande), de bande à moitié pleine (un électron) ou de bande pleine (deux électrons dans la bande). Entre les bandes de valence et celles de conduction, il peut exister une fourchette d'énergies dans laquelle il n'y a pas de niveaux : on parle alors de bande interdite (ou gap), aucun électron ne peut se trouver dans cette gamme d'énergies.

Enfin, on remplit les différentes bandes avec les électrons disponibles dans le matériau, en commençant par les plus basses énergies puis et en complétant les bandes supérieures avec les électrons restant, cela donne la configuration électronique de plus basse énergie, celle qu'a le matériau au zéro absolu (0 Kelvin) : on parle d'état fondamental. A partir de cet état fondamental, on peut définir l'énergie maximale que peut avoir un électron : c'est l'énergie de Fermi [1] (on parle aussi de niveau de Fermi).

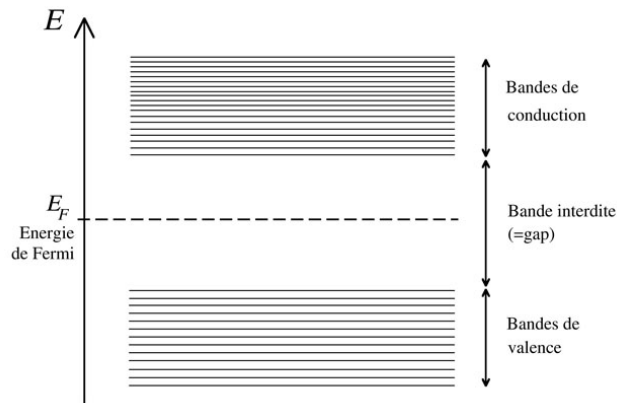


Fig.1 Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et niveau de Fermi

Il est noter que les schémas de bandes ne sont pas représentés dans l'espace réel mais dans l'espace réciproque, mais sa description n'est pas nécessaire ici (pour plus de détails se référer a un cours de cristallographie). [2]

I. Propriétés électroniques des matériaux

Introduction

La physique du solide se propose d'expliquer les propriétés d'un solide en considérant la nature de ses atomes et leur arrangement dans l'espace. Cette partie de la physique a tout d'abord étudié les cristaux, en raison de la régularité de leur structure. En effet, les atomes d'un cristal forment un réseau uniforme : ils sont répartis régulièrement dans l'espace, suivant une périodicité géométrique. Cette régularité de structure a permis d'appliquer la théorie quantique aux cristaux. La cristallographie, dont l'objet est la détermination de la structure et des propriétés des cristaux, est donc à la base de la physique du solide. Cette dernière repose principalement sur la théorie des bandes, qui permet de décrire de façon simple les propriétés physiques des cristaux parfaits, comme leurs conductivités thermique et électrique ou leurs propriétés optiques.

Le solide, système complexe, contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. Un atome comporte plusieurs niveaux d'énergie distincts, un électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former des bandes d'énergie. La présence d'électrons

dans ces dernières est permise. Ces bandes d'énergie « autorisées » sont séparées par des zones « interdites » (Figure 1). La structure de la bande étant propre au cristal, chaque atome peut fournir un électron de valence pour remplir les bandes autorisées. Selon le principe d'exclusion de Pauli, les électrons remplissent les niveaux d'énergie deux par deux. Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical, suivant les énergies croissantes. Les deux bandes d'énergie les plus élevées sont la bande de valence et la bande de conduction, séparées par la bande interdite. Au zéro absolu (0°K), les plus bas niveaux d'énergie du cristal sont remplis. A des températures supérieures, les électrons acquièrent de l'énergie : certains se déplacent alors vers des niveaux d'énergie plus élevés. 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.

Si le niveau de Fermi est situé au milieu d'une bande autorisée, le solide est conducteur d'électricité. C'est le cas de l'argent et du cuivre. En effet, dans ce cas, même de faibles énergies peuvent exciter des électrons présents dans le niveau rempli de plus haute énergie : ces électrons se déplacent alors vers le niveau inoccupé de plus basse énergie. Cette mobilité des électrons explique les propriétés des conducteurs : conduction de l'électricité et de la chaleur, capacité d'absorption de la lumière, opacité. Si le niveau de Fermi est situé au-delà d'une bande autorisée et qu'il existe un intervalle relativement grand entre celui-ci et la bande autorisée suivante, alors le solide est isolant, comme le diamant ou le quartz. Un isolant est peu conducteur de chaleur et d'électricité, en outre, il n'absorbe pas la lumière (il est généralement transparent). Enfin, si le niveau de Fermi est proche de la limite supérieure d'une bande, et que l'intervalle d'énergie interdite situé au-dessus du niveau est étroit, le solide est un semi-conducteur, comme le silicium.

I.1. Les isolants

Dans un isolant, tous les électrons servent aux liaisons entre les atomes : les bandes de conduction sont vides. Qui plus est, il existe une large bande interdite (ou gap). Pour espérer rendre un tel matériau conducteur, il faudrait fournir de l'énergie aux électrons de valence, pour les faire passer dans la bande de conduction, énergie fournie en chauffant le matériau par exemple. Mais le gap des isolants est de l'ordre de plusieurs électronvolts (eV) à plusieurs dizaines d'eV, ce qui signifie qu'il faudrait chauffer le matériau de plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de degrés pour que cela soit possible. Un isolant fondrait donc avant qu'on ne puisse faire passer du courant à travers. La figure 2 ci-dessous représente la structure de bandes d'un isolant, le nitrure de bore (BN). Par convention, le maximum de la plus haute bande de valence (VBM, Valence Band Maximum) a été pris comme origine des énergies, les énergies indiquées sont donc

relatives à ce zéro arbitraire. En dessous de ce zéro, les bandes de valences sont toutes remplies (chaque niveau porte deux électrons), au-dessus, les bandes de conduction sont toutes vides. On observe comme dit auparavant, que le niveau de Fermi est situé dans le gap. Le gap de ce composé est de l'ordre de 6 eV. Schématiquement, on peut représenter la structure de bandes par des blocs, noir pour les bandes remplies, blancs pour les bandes vides (Figure 2 à droite).

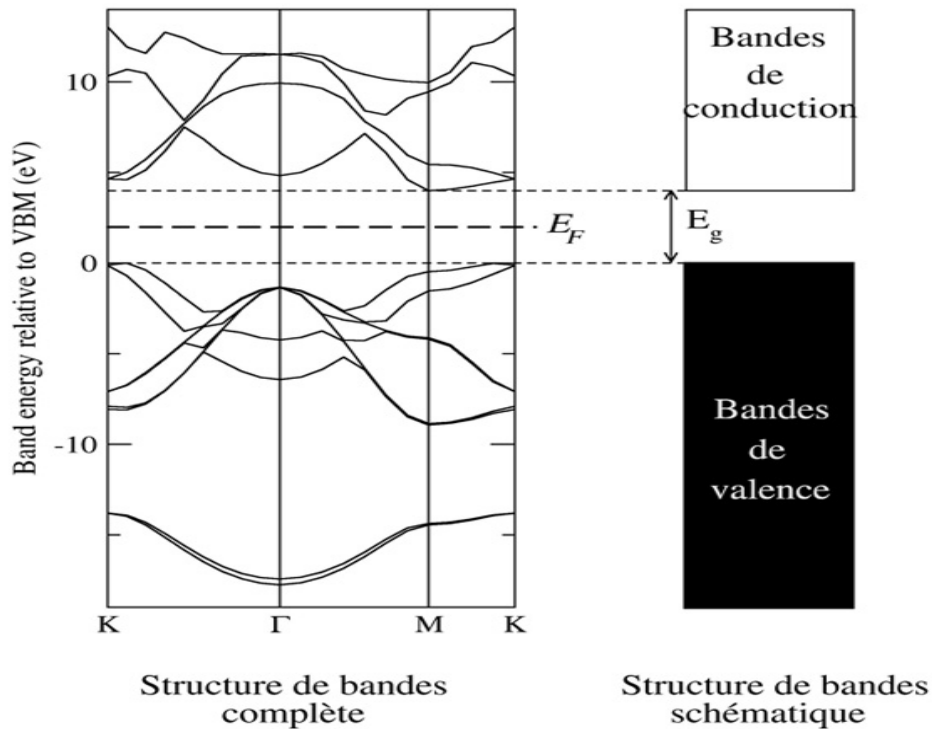


Figure 2 Structure de bandes électroniques du nitrure de bore hexagonal

I.2. Les métaux

Les métaux sont caractérisés par un gap nul, les dernières bandes d'énergie ne sont donc jamais pleines. Par exemple, il peut y avoir un déficit d'électron en dessous du gap, laissant les électrons inférieurs libres de circuler, ou bien il peut exister des électrons sur les premières bandes d'énergie au-dessus du gap. Ces électrons, dits quasi-libres, permettent la conduction du courant. Si on chauffe un métal, les électrons vont se bousculer dans les bandes supérieures, risquant d'en remplir, et ils vont alors moins bien circuler. De fait : lorsqu'on chauffe un métal, il conduit moins bien le courant.

Ci-dessous, la structure de bande d'un métal, le lithium (Li). Ici l'origine des énergies est située en un point arbitraire, seules les énergies relatives ont donc une réelle signification physique. Le niveau de Fermi est représenté par la ligne horizontale (à environ -2,5 eV) ; on voit clairement qu'il est situé dans un quasi-continuum de bandes, les électrons peuvent donc aisément passer à des niveaux supérieurs et conduire le courant.

Pour les métaux, le niveau de Fermi représente vraiment l'énergie la plus haute occupée par les électrons à l'état fondamental (0°K).

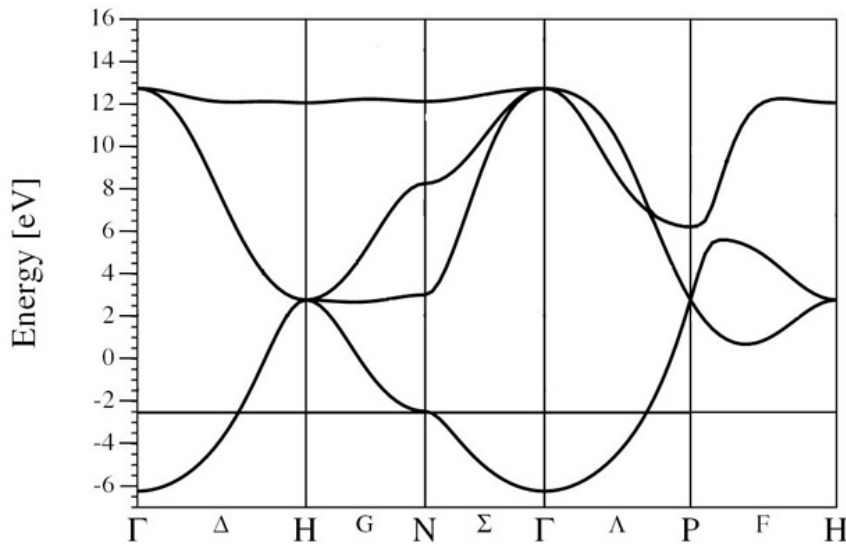


Figure 3 Structure de bandes électronique du lithium.(Ref.1)

I.3. Les semi-conducteurs intrinsèques

Pour les semi-conducteurs, la définition se complique un peu. A l'état fondamental, c'est-à-dire au zéro absolu (0°K), les semi-conducteurs sont des isolants : dernière bande remplie, et présence d'une bande interdite. Mais celle-ci est très petite comparée à celle des isolants, elle est de l'ordre de quelques milli-eV (à plusieurs centaines de μeV). Donc en chauffant le matériau (à température ambiante par exemple), des électrons vont naturellement acquérir de l'énergie, et passer dans la bande de conduction : le matériau va se mettre à conduire le courant.

Bien sûr, un "gap suffisamment petit" est une notion subjective, et il n'y a pas de coupure franchement nette entre les semi-conducteurs et les isolants.

Il existe deux types de semi-conducteurs : ceux à gap direct, et ceux à gap indirect. Les caractéristiques de chacun d'entre eux déterminent la nature des transitions électroniques.

I.3.1. Gap direct

Schématiquement, l'absorption (ou l'émission) d'un photon entraîne des montées (ou respectivement, des descentes) en énergie verticales des électrons. Or, un gap direct signifie que le minimum de la bande de conduction est situé juste au-dessus du maximum de la bande de valence, après l'absorption (ou émission) de photon, l'électron arrive donc directement dans sa position d'énergie la plus favorable, il n'a aucune relaxation à

effectuer (voir Figure 4, à droite). Ceci assure d'excellentes propriétés optiques, et l'on peut se servir de tels matériaux comme détecteurs de lumière, ou bien comme émetteurs de lumière (diodes électroluminescentes, lasers...).

Ci-dessous, la structure de bandes d'un semi-conducteur à gap direct, le Germanium (Ge). Avec son gap de 0,744 eV (valeurs expérimentales, voir Ref. [5]), il s'agit d'un semi-conducteur intrinsèque : son gap est suffisamment faible pour qu'à température ambiante, des électrons soient promus dans la bande de conduction. Ses propriétés semi-conductrices sont dues à sa structure intrinsèque. De plus on voit bien qu'il s'agit d'un semi-conducteur à gap direct : le minimum de la bande de conduction est situé juste au-dessus du maximum de la bande de valence.

Ainsi, si un électron de la bande de valence capte un photon d'énergie supérieure à l'énergie de gap ($E_{\text{photon}} > 0,744 \text{ eV}$) alors il peut passer dans la bande de conduction et conduire le courant.

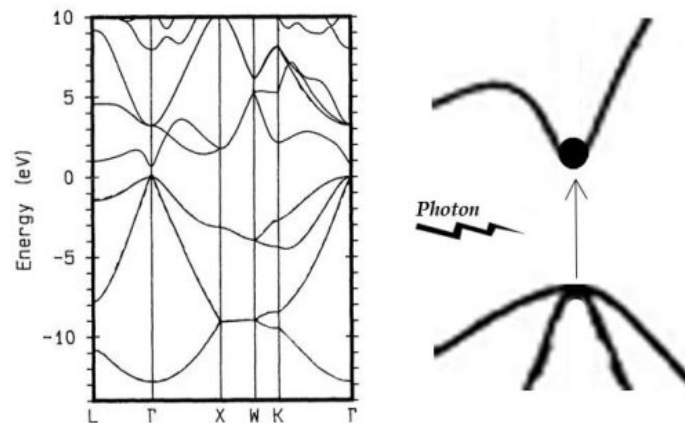


Figure .4 A gauche : structure de bandes électronique du germanium Ge. A droite : transition électronique possible autour d'un gap direct.

I.3.2. Gap indirect

Un gap indirect entraîne des phénomènes complexes : en cas d'absorption d'un photon, l'électron va d'abord monter verticalement dans la bande de conduction, puis descendre en énergie en émettant des phonons [3] qui vont chauffer le matériau. Les semi-conducteurs à gap indirect ne peuvent donc pas interagir avec la lumière sans chauffer, ce qui va fortement perturber les propriétés électroniques et entraîner des interactions électron/phonon, ils font donc de très mauvais émetteurs de lumière, et sont plus utilisés pour leurs propriétés conductrices à haute température.

Le mieux connu des semi-conducteurs à gap indirect est aussi le plus utilisé dans l'industrie : le silicium. Avec un gap indirect de 1,17 eV (résultats expérimentaux, voir Réf. [5]), le silicium fait un très mauvais photorécepteur. Sur la figure 5 ci-dessous, nous avons

représenté la structure de bandes du silicium, ainsi que le schéma des transitions inter bandes possibles autour d'un gap indirect.

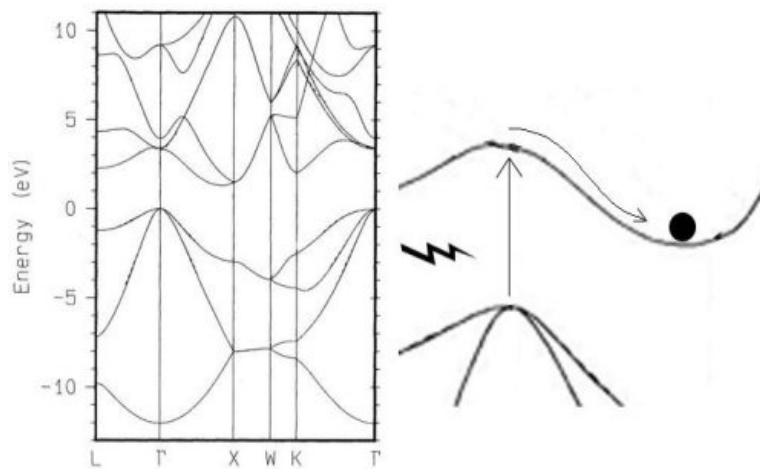


Figure 5 A gauche : structure de bandes électronique du silicium (Si). (Réf. [5]) A droite : transition électronique suivie d'une relaxation par émission de phonon

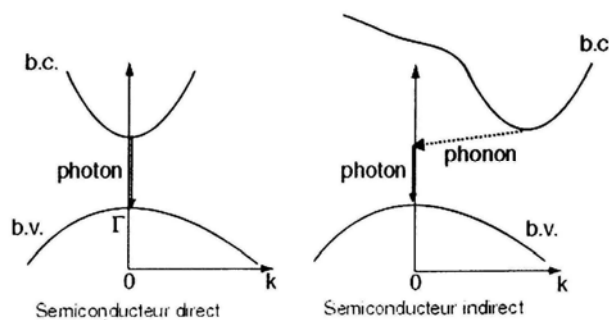


Figure 6 Structure de bande schématique d'un semi-conducteur direct et un indirect

I.4. Les semi-conducteurs extrinsèques

On l'a vu, la différence entre semi-conducteurs et isolants est purement quantitative, sur le principe leurs structures de bandes se ressemblent beaucoup. Certains isolants peuvent être rendus conducteurs, en les dopant : on parle de semi-conducteurs dopés ou extrinsèques, car leurs propriétés semi-conductrices sont dues au matériau dopant.

Le principe du dopage va être de rajouter des niveaux d'énergie là où il n'y en a pas : dans le gap de l'isolant. En effet, en plaçant des atomes différents dans le matériau (des "défauts"), la structure de bandes va voir apparaître de nouveaux niveaux d'énergie ; et si l'élément est bien choisi, on pourra rendre des électrons conducteurs.

Il existe deux types de dopage : N et P. Le dopage N consiste à ajouter des atomes avec plus d'électrons dans le matériau, on ajoutera donc dans le gap un niveau donneur

d'électrons, comme sur la figure 7 à gauche ci-dessous. Ces électrons, proches des bandes de conduction, pourront facilement s'y rendre, et le matériau deviendra alors conducteur. Le dopage P lui, consiste à ajouter un niveau accepteur d'électrons, c'est-à-dire une bande vide juste au-dessus des bandes de valence (Figure 7 à droite), les électrons de valence pourront donc facilement se rendre dans ce nouveau niveau d'énergie, et conduire le courant.

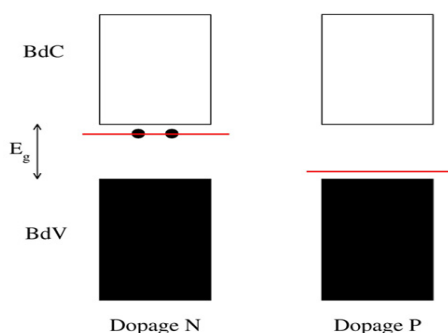


Figure 7 Principes des dopages N et P

II. Métaux de transitions :

II.1. Tableau périodique et orbitale

On appelle élément de transition, les éléments dont l'état atomique possède une couche d (métaux de transition) ou f (lanthanides, actinides) partiellement remplie.

Les 30 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, et 71 à 80 sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leurs positions dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont chimiquement définis comme étant «Les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche d partiellement remplie».

Il existe ainsi trois différentes séries de métaux de transition. La première série contient les métaux les plus utilisés. Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de leurs électrons de valence dans les orbitales s et d. À partir de 6 électrons dans les orbitaux d, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons.

Série 1	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Série 2	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Série 3	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

II.2. Caractéristiques générales

Les métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux des groupes 1 et 2
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques, le *meilleur étant l'Argent*
- Ils peuvent former des alliages entre eux
- On utilise rarement ces métaux sous forme pure
- Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre.

II.3. Utilisations des métaux de transition

Plusieurs éléments de transition et leurs dérivés sont des catalyseurs importants pour de nombreux procédés industriels, notamment pour la préparation des dérivés du pétrole et des matières plastiques, où les composés organiques sont hydrogénés, oxydés ou polymérisés (réaction chimique). On emploie les dérivés du titane, de l'aluminium et du chrome dans la polymérisation de l'éthylène en polyéthylène. Des catalyseurs contenant du fer sont utilisés dans le procédé de préparation de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote. Des molécules contenant des éléments de transition interviennent dans les processus biochimiques de nombreux systèmes vivants, la plus connue étant la molécule complexe d'hémoglobine, contenant du fer, et qui transporte l'oxygène dans le sang de tous les vertébrés et de certains invertébrés.

II.4. Métaux lourds

Les métaux de transition, plus particulièrement ceux de nombre de masse élevé, sont des métaux lourds. Ceci leur confère certaines propriétés particulières. Les électrons subissent des effets relativistes, leur masse dépend de leur vitesse (elle augmente avec la vitesse). Or l'orbite de l'électron diminue lorsque la masse de l'électron augmente.

Dans le cas des orbitales **d** des métaux lourds, on observe une dilatation relativiste. Les électrons, trop loin du noyau, ne sont pas assez attirés pour avoir une vitesse importante. Leur masse diminue donc de concert, augmentant la taille des orbitales.

Cet accroissement en taille permet aux métaux lourds de former plus de liaisons. On observe ainsi des atomes de degré d'oxydation très élevé. Certains peuvent même avoir un degré d'oxydation +VIII en formant des liaisons multiples (ex : OsO₄).

III. Les isolants de Mott et la transition de Mott

Ce sont des matériaux qui se comportent comme isolants mais qui devraient être conducteurs dans le cadre de la théorie des bandes (fonction d'onde électronique délocalisé sur tout le réseau cristallin).

Lorsque les interactions entre les électrons d'un métal deviennent trop fortes, il peut se produire une localisation des électrons qui restent accrochés aux atomes constituant le réseau cristallin. Le transport de charge n'est alors plus possible : le solide devient un isolant. Cet isolant est cependant d'une nature bien différente des isolants conventionnels. Il porte le nom d'isolant de Mott, du nom de Sir Nevil Mott, prix Nobel 1977, qui avait compris ce mécanisme physique dès 1949. Ce phénomène joue un rôle essentiel dans la physique de toute une classe de matériaux, les "matériaux à électrons fortement corrélés", qui sont l'objet d'un intérêt considérable depuis une quinzaine d'années.

III.1. Expérience de pensée (Fef [6]).

Imaginons un cristal métallique, disons un cristal de cuivre, dont on pourrait changer le paramètre de maille a .

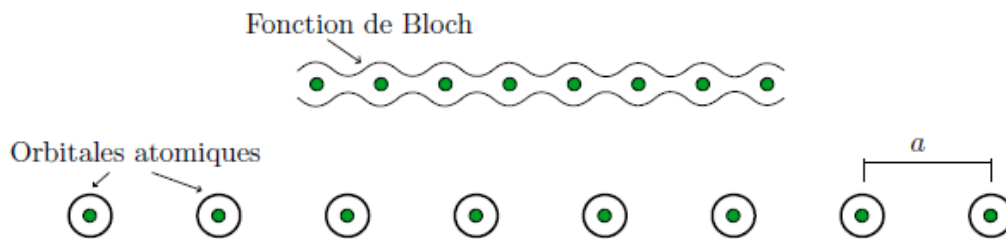


Figure 8 Allure schématique de la densité électronique des états propres d'un cristal **1D** pour deux paramètres de maille a différents correspondant à des cas extrêmes.

Pour une valeur de a normale, les états propres électroniques sont délocalisés dans le cristal, ce sont des états de Bloch. Le cuivre ayant des orbitales d partiellement remplies, le cristal aura donc un comportement métallique. Pour une valeur de a excessivement grande, les états propres vont tendre vers les orbitales atomiques des atomes de cuivre et pour a suffisamment grand, le cristal présentera un caractère isolant. Entre ces deux extrêmes, il se produit une transition de phase qu'on appelle transition de Mott ou de Mott-Hubbard.

Cette transition se produit pour une valeur critique du paramètre de maille a_c et elle est du premier ordre.

Il faut souligner dès à présent un point crucial qui mène trop souvent à des malentendus : l'apparition d'une phase isolante n'est pas due simplement à la diminution du

recouvrement des orbitales voisines dans le cristal (qu'on appellera t). La diminution du recouvrement diminue simplement la mobilité électronique, elle n'exclut pas le mouvement, et surtout elle n'explique pas l'apparition d'un gap dans la structure de bandes du cristal. Entrons dans les détails. Pour simplifier les choses, considérons un cristal d'orbitales $1s$ à 1 électron en moyenne par site. Le cas 2 électrons par site donnerait naissance à une bande pleine, donc à un isolant quel que soit a , et le cas à 0 électrons est évidemment inintéressant.

Voyons pourquoi la phase à grand a est isolante. Pour pouvoir mettre en mouvement des électrons dans cette phase, il faut bouger un électron d'un site à un autre, ce qui ne se traduit inévitablement pas un appariement d'électrons sur un même site. Or comme les orbitales de chaque site sont très localisées, cet appariement s'accompagne d'un coût en énergie important (qu'on appellera U) qui provient des répulsions électrostatiques. Donc à moins de fournir cette énergie U , le système est gelé dans la configuration à 1 électron par site. On a donc bien une phase isolante, et le gap de cet isolant est égal à cette énergie U . Mais si jamais cette énergie U est fournie aux électrons du cristal dans sa phase isolante, les électrons peuvent se déplacer dans le cristal et la conductivité du cristal est dictée par le recouvrement entre les orbitales plus proches voisines.

Dans le cas de la phase métallique (valeur de a normale), les états propres à considérer sont les états de Bloch délocalisés dans le cristal. La présence de 2 électrons dans un même état k (délocalisé dans tout le cristal) ne coûte dans ce cas pas plus d'énergie que si les électrons étaient dans deux états k et k_0 différents car les deux électrons dans l'état k ne sont pas confinés dans un volume restreint générant de fortes répulsions électrostatiques.

III.2. Exemple de système physique :

Le paragraphe précédent raisonnait sur une « expérience de pensée » : il n'est évidemment pas possible de modifier à tel point le paramètre de maille d'un solide, même en faisant varier la pression ambiante. Très souvent, les systèmes physiques se trouvent dans l'une ou l'autre des phases isolante ou métallique et une quelconque transition de phase ne peut pas être mise en évidence. Voyons quelques exemples réels pour éclaircir les idées.

III.2.1. CuO et les oxydes métalliques :

Dans un cristal d'oxyde de cuivre, les atomes de cuivre ont des orbitales d partiellement remplies et sont séparés par des atomes d'oxygène : on observe une alternance Cu-O-Cu-O-Cu. . . dans toutes les directions du cristal. L'éloignement des

atomes métalliques dont il était question dans le paragraphe précédent est ici réalisé indirectement par les atomes d'oxygène. Cet éloignement est suffisant pour obtenir des orbitales d très localisées et donner naissance à la phase isolante de Mott. C'est d'ailleurs pour cette raison que de très nombreux oxydes de métaux sont connus pour être isolants.

III.2.2. Les terres rares :

Les terres rares (actinides et lanthanides) sont des atomes dont la couche incomplète est la couche f . Ce sont également de gros atomes qui donnent des cristaux à grands paramètres de maille. Au-delà du plutonium, les orbitales $5f$ sont très localisées autour des noyaux, bien plus que les orbitales $6d$ qui donnent le rayon atomique, et c'est ce qui explique la présence d'un isolant de Mott même si les atomes sont à touche-touche. Les phases isolantes de Mott dans les cristaux de terres rares font à l'heure actuelle l'objet d'actives recherches.

III.2.3. Les cristaux organiques :

La grande taille des mailles dans les cristaux organiques peut générer l'apparition d'états de Mott-Hubbard.

IV. Matériaux étudiés :

IV.1. Introduction

Un aspect important de la structure électronique des oxydes des métaux de transition est l'effet de dopage. Parmi les phénomènes assez particuliers qu'on peut y observer, il y a la transition de phase dans le $Y_{1-x}Ca_xVO_3$.

YVO_3 est un isolant antiferromagnétique avec un gap optique d'environ 1.2eV et un comportement magnétique assez variable avec la température. Les propriétés du $CaVO_3$ sont moins claires. Expérimentalement, il a été reporté isolant, métallique, Pauli paramagnétique puis Curie-Weiss paramagnétique.

Le dopage dans cet oxyde est intéressant à cause de la transformation de l'isolant Mott-Hubbard YVO_3 vers le métal, $CaVO_3$. La métallicité du $CaVO_3$ pourrait être expliquée par une corrélation électronique plus importante comparée au cas du YVO_3 . Le composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ passe de l'isolant vers le métal en ajoutant du Ca, ce qu'on peut associer avec la diminution de la longueur de la liaison Y-O. Une étude ab initio détaillée de la structure électronique des deux matériaux ainsi que leur composé serait à même d'expliquer l'origine de leur comportement.

IV.2. Structure cristalline :

Le YVO_3 cristallise dans la structure orthorhombique $Pnma$:62, qui est une distorsion de la structure pérovskite [7]. Les atomes non équivalents sont :

	x	y	z
Y	0.9778	$\frac{1}{4}$	0.0707
V	0	0	$\frac{1}{2}$
O1	0.1093	$\frac{1}{4}$	0.4631
O2	0.6880	0.0544	0.3035

Table (a) : paramètres utilisés dans les calculs de structure de bande LMTO (linearized muffi-tin orbitals). Prises à partir de [8]. Toutes les valeurs son en (\AA°).

Le $CaVO_3$ cristallise dans la structure que YVO_3 [7]. Les atomes non équivalents sont :

	x	y	z
Ca	0	$\frac{1}{4}$	0
V	0	0	$\frac{1}{2}$
O1	-0.0071	$\frac{1}{4}$	0.4661
O2	0.7100	0.0368	0.2841

Table (b) : paramètres utilisés dans les calculs de structure de bande LMTO (linearized muffi-tin orbitals).Prises à partir de [9]. Toutes les valeurs son en (\AA°).

Les figures 9 (a) et (b) présentent les cellules conventionnelles du YVO_3 et $CaVO_3$ respectivement.

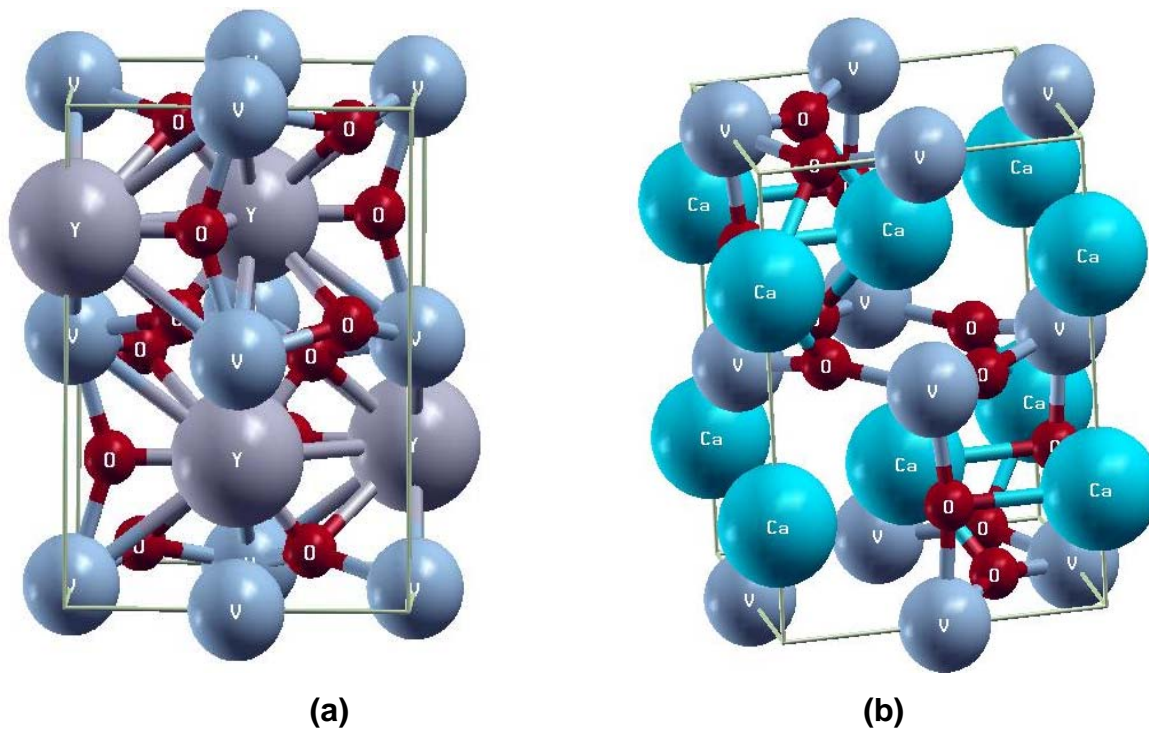


Figure 9. Structures cristallines (a) du YVO_3 et (b) du $CaVO_3$

Références :

- [1] "*Ab initio many-body treatment of the electronic structure of metals*", O. Peschel, I. Schnell, G. Czycholl, Eur. Phys. J. B, vol.47, pp.369-378
- [2] Notes de cours - Université de Sheffield
- [3] Thèse de Stewart Clark, 1996
- [4] Cours de microélectronique, Université de Rennes1
- [5] M. Rohlfing, P. Krüger, J. Pollmann, "*Quasiparticle band-structure calculation for C, Si, Ge, GaAs, and SiC using Gaussian-orbital basis set*", Phys. Rev. B 48, No.24 (1993), pp.17791-17805
- [6] Introduction a la physique des états de Mott-Hubbard Guillaume Baffou –mai 2008)
- [7] Y.Okimoto,T.Katsufuji, Y.Okada, T.Arima, and Y.Tokura, Phys.Rev.B51,9581(1985)
- [8] H. Kawano, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 2857 (1994)
- [9] I.H. Inoue and I. Hase, private communication

CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE

CHAPITRE II : ETUDE THEORIQUE

Introduction

I. Equation de Schrödinger à un électron

I.1. Hamiltonien exact du cristal

I.2. Equation de Schrödinger

II. L'approximation de Born-Oppenheimer

III. La méthode Hartree- Fock

IV. Théorie de la fonctionnelle de la densité

V. La fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation locale (DFT LDA, GGA)

V.1. Le théorème de Khon et Hohenberg

V.2. Les Equations de Khon et Sham

VI. Pratique de la DFT

VII. Pseudopotentiels

VII.1.Méthodologie

VII.2Condition sur la pseudofonction

VII.3 la méthode des pseudopotentiels (P.M)

VII.3.1. Formalisme mathématique

VII.3.2. Les modèles des pseudopotentiels

VII.3.2.1. Le modèle local

VII.3.2.2. Le modèle non local

a- Modèle de Heine et Abarenkov

b- Modèle de Gauss

VIII. Les méthodes tout électron

➤ La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

Référence

Introduction :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad (\text{I.1})$$

C'est une équation très complexe dont les solutions exactes sont impossibles à trouver. On est ainsi obligé de trouver des solutions approchées, ce qui implique l'utilisation d'approximations. Il existe deux voies d'approximation :

- ✎ *Imposer une forme de solutions approchée des fonctions d'ondes « techniques de Hartree Fock » en l'approchant par une Slater ou par une Gaussienne.*
- ✎ *Approximer l'équation elle-même par une forme qu'on peut résoudre, donc jouer sur l'équation de Schrödinger « les autres techniques ab initio », en imposant un modèle de l'Hamiltonien.*

On entend par méthodes *ab initio* un certain nombre de techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'un ensemble d'atomes a priori quelconque. Ces techniques trouvent un domaine d'application grandissant en sciences des matériaux du fait de l'amélioration constante des puissances de calcul et des développements théoriques dans ces trente dernières années.

Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi-empiriques les calculs *ab initio* ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés. Cela ne veut pas dire pour autant que ces méthodes sont rigoureusement exactes : elles reposent en effet sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas.

Pour l'efficacité technique, on est aujourd'hui capable de traiter avec des stations de travail quelques dizaines d'atomes, ce chiffre pouvant augmenter à quelques centaines voire le millier en utilisant des codes performants sur de machines massivement parallèles.

I. Equation de Schrödinger à un électron

I.1. Hamiltonien exact du cristal

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{I.2})$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (I.1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

I.2. Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925, appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 + \sum_{II} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{r}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi$$

où H est l'hamiltonien moléculaire et Ψ la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. De manière à simplifier la résolution de cette équation, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger. L'approximation de Born-Oppenheimer considère la position des noyaux atomiques comme fixes, leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante (que l'on notera E_{II}). Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{I,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \Psi = E\Psi$$

De manière à alléger les notations, on représentera, par convention, l'opérateur énergie cinétique par T , le potentiel externe ressenti par les électrons par V_{ext} et le potentiel d'interaction électron-électron par U . L'équation s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme :

$$H\Psi = [T + V_{ext} + U]\Psi = E\Psi$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger multiélectronique en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater; c'est le cas de la méthode Hartree-Fock. La DFT fournit une méthode alternative en considérant comme quantité de base pour la description du système la densité électronique.

II. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'objectif commun à toutes les techniques *ab initio* est de résoudre l'équation du système comprenant N_a atomes et N_e électrons. Il s'agit d'un problème à N corps qui comme nous l'avons indiqué, n'est résolu que moyennant un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique.

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Ainsi les électrons se trouvent à tout instant dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux.

Du point de vue mathématique, en considérant l'Hamiltonien non relativiste des N_a atomes et N_e électrons on a, en unité atomiques :

$$H_T = \sum_{\alpha} -\frac{m}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + \sum_j -\frac{1}{2} \Delta_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \sum_{\alpha,j} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - \vec{r}_j|}$$

Avec : m la masse de l'électron, et M_{α} la masse du noyau α .

* : Signifie $i \neq j$.

$$H_T = \sum_{\alpha} -\frac{m}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + H_e \tag{2}$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer la fonction d'onde totale du système $\psi(r_j, R_{\alpha}) = \varphi(r_j, R_{\alpha}) \cdot \phi_N(R_{\alpha})$ est une solution de l'équation aux valeurs propres suivantes :

$$(H_N + H_e) \varphi_e \phi_N = E \cdot \varphi_e \phi_N \tag{3}$$

Pour déterminer les états électroniques à un instant donné, nous considérons que, dans l'expression de l'Hamiltonien électronique, les positions R_α , bien que dépendant du temps, sont des paramètres fixes. Les états électroniques sont alors solutions de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$H_\varepsilon \varphi_\varepsilon(r_j, R_\alpha) = E_\varepsilon(R_\alpha) \cdot \varphi_\varepsilon(r_j, R_\alpha) \quad (4)$$

On obtient en utilisant (3) et (4) :

$$H_N \cdot \varphi_\varepsilon(r_j, R_\alpha) \phi_N(R_\alpha) = (E - E_\varepsilon(R_\alpha)) \cdot \varphi_\varepsilon(r_j, R_\alpha) \phi_N(R_\alpha)$$

En tenant compte de la définition (2) de l'Hamiltonien H_N , en multipliant par ϕ_ε^* à gauche et en sommant sur tout l'espace des positions électroniques, il vient :

$$(H_N + W(R_\alpha) + W'(R_\alpha)) \phi_N = (E - E_\varepsilon(R_\alpha)) \cdot \phi_N \quad (5)$$

Où les termes W et W' peuvent être considérés comme négligeables et donc l'équation de Schrödinger associée au mouvement des noyaux se résume à :

$$H_N \cdot \phi_N = (E - E_\varepsilon(R_\alpha)) \cdot \phi_N \quad (6)$$

Qui peut se ramener à l'équation d'un oscillateur harmonique et permet donc de déterminer l'énergie associée à la vibration des noyaux sur les sites cristallographiques R_α . Ainsi l'énergie totale du solide est en principe donnée par :

$$E = E_\varepsilon(R_\alpha) + E_{\text{vibration du réseau}}$$

Ainsi, l'énergie électronique $E_\varepsilon(R_\alpha)$ apparaît comme l'énergie d'interaction effective entre les noyaux. C'est justement ce terme qui est déterminé par les méthodes *ab initio*.

III. La méthode Hartree- Fock :

L'énergie d'interaction noyaux – noyaux (considérés comme fixes) est maintenant une constante E_z que l'on peut omettre dans l'écriture de l'Hamiltonien électronique en invoquant par exemple un choix particulier de l'origine des énergies. L'Hamiltonien électroniques reste encore fonction d'un grand nombre de particules (le nombre d'électrons) :

$$H_\varepsilon = \sum_j -\frac{1}{2} \Delta_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_j \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_j|} = \sum_j (T_j + V_c(j)) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(l,j) \quad (7)$$

T_j : énergie cinétique du $j^{\text{ème}}$ électron.

$V_c(j)$: énergie d'interaction coulombienne du $j^{\text{ème}}$ électron.

Il est donc composé des termes T_j et $V_c(j)$ ne couplant pas les coordonnées des différents électrons et des termes $V(i,j)$ correspondant aux interactions électrostatiques entre les différents électrons. Ces termes d'interactions indiquent que les mouvements électroniques sont interdépendants. Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations et donc de trouver une solution analytiquement.

On recherche donc une solution approchée par une méthode variationnelle dont le principe est le suivant.

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* H \psi}{\int \psi^* \psi} d\tau$$

Principe : toute fonction ψ pour laquelle le fonctionnel est stationnaire, est une fonction propre de l'opérateur H pour la valeur propre stationnaire correspondante.

Historiquement, les premières méthodes utilisées surtout par les chimistes pour déterminer $E_e(R)$ reposent sur l'approximation de Hartree-Fock. On exprime la fonction d'onde multiélectronique ψ comme un déterminant de Slater construit à partir de N_e fonctions d'onde monoélectroniques ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. Ainsi (en supposant les positions des noyaux fixes ce qui permet de ne plus faire référence à leurs coordonnées) :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

où $\psi_j(x) = \varphi_j(r_j) \alpha_j(\xi_j)$ avec ξ_j la variable de spin ($\pm \frac{1}{2}$)

et où les fonctions de spins sont orthonormées : $\int \alpha^*(\xi_i) \alpha(\xi_j) d\tau = \delta(\xi_i, \xi_j)$

En remplaçant la fonction et l'Hamiltonien par leur expression, en tenant compte des conditions d'orthonormalisation de chaque fonction d'onde (fonction de spin comprise) on montre que l'énergie électronique peut s'écrire :

$$E_e = \sum_j \int \varphi_j^*(r) \left(-\frac{1}{2} \Delta_r + V_c(j) \right) \varphi_j(r) dr^3 + E_N + E_X \quad (9)$$

Où l'on a posé :

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3$$

Et

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\xi_i, \xi_j) \int \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r') \varphi_j(r)}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (\text{Intégrales d'échanges})$$

Où : E_H et E_X représente l'énergie d'interaction électrostatique classique et l'énergie d'échange respectivement.

Pour s'assurer ensuite que Ψ correspond bien à l'état fondamental d'énergie minimum E_{HF} on procède à un calcul variationnel qui conduit à résoudre l'équation aux valeurs propres suivantes :

$$-\frac{1}{2}\Delta\varphi_j(r) + (V_c(r) + V^H(r) + V_j^X(r))\varphi_j(r) = \varepsilon_j\varphi_j(r) \quad (10)$$

Où l'on a introduit le potentiel coulombien crée sur l'électron j par tous les autres électrons i :

$$V^H(r) = \int \frac{\sum_i \varphi_i^*(r')\varphi_i(r')}{|r-r'|} dr'^3$$

Et le potentiel d'échange :

$$V_j^X(r) = \int \frac{n_j^X(r, r')}{|r-r'|} dr'^3$$

Avec la densité d'échange définie par :

$$n_j^X(r, r') = -\frac{\sum_i \delta(\xi_i, \xi_j) \varphi_i^*(r)\varphi_i(r')\varphi_j^*(r)\varphi_j(r')}{\varphi_j^*(r)\varphi_j(r)}$$

Enfin, $V_c(r)$ représente l'énergie potentielle associée à l'interaction entre l'électron j et les ions du système, $V^H(r)$ l'énergie potentielle de l'électron j placé dans le potentiel créé par tous les autres électrons et $V_j^X(r)$ représente l'énergie d'échange d'origine purement quantique de l'électron j .

Pour obtenir l'énergie totale E_e nous multiplions l'expression (10) par φ_j^* et nous intégrons sur tous l'espace, ce qui conduit à :

$$\sum_j \int \varphi_j^*(T_j + V_c(j))\varphi_j d\tau_j = \sum_j \varepsilon_j - 2E_H - 2E_X$$

En substituant ce résultat dans l'expression de l'énergie totale (9), on obtient :

$$E_e = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (11)$$

Auquel on ajoute E_Z , l'énergie d'interaction entre noyaux afin d'obtenir l'énergie du système. On voit donc que l'Hamiltonien mono électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque

électron est entouré d'un « trou » d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe.

L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien monoélectronique de façon **autocoherente** : à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante :

☞ On postule une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie E_Z entre noyaux ainsi que le potentiel $V_c(\mathbf{r})$ en tout point de l'espace.

☞ On résout de façon cohérente les équations monoélectroniques :

- Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales $\phi_n(\mathbf{r})$ généralement construite à partir des orbitales atomiques ou d'ondes planes et l'on calcule, à l'aide de cette base, les potentiels d'interactions $V^H(\mathbf{r})$ et $V^X(\mathbf{r})$ que l'on introduit dans les équations monoélectroniques
- La résolution des équations monoélectroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions monoélectroniques à partir desquelles on réévalue les termes $V^H(\mathbf{r})$ et $V^X(\mathbf{r})$.
- On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions monoélectroniques ainsi que les valeurs propres ϵ_n qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).

☞ On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (8) on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme

une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité, qui simplifie étonnamment les calculs, est souvent utilisée.

IV. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (*Density Functional Theory*) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de **TDDFT** pour *Time-Dependent Density Functional Theory*) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques.

En 1998, Walter Kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ».

V. La fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation locale (DFT LDA, GGA) :

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont celles qui dans la pratique sont utilisées en sciences des matériaux. Leur validité n'a été acquise qu'à posteriori, par l'expérience accumulée pendant ces trente dernières années. Ce n'est que l'issue des travaux de Hohenberg et Kohn et Sham au milieu des années 60 que la DFT a permis de traiter de façon réaliste le problème à N corps.

V.1. Le théorème de Kohn et Hohenberg :

Ce théorème montre qu'il y a une correspondance biunivoque entre l'état fondamental $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ et la densité locale de charge $n(\mathbf{r})$ définie par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) |\psi|^2 d\tau$$

Il s'ensuit que la fonction d'onde est une fonctionnelle dépendant uniquement de $n(\mathbf{r})$ et donc que $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ également. Ainsi :

$$E[n] = T[n] + E_{e-i}[n] + E_H[n] + E_X[n] + E_{i-i}[n] \quad (12)$$

Où T est l'énergie cinétique, E_{e-i} le terme d'interaction électrons/ions, E_X le terme d'échange d'origine purement quantique, E_H le terme d'interaction électrostatique classique et E_{i-i} le terme d'interaction ions/ions.

Si chaque fonctionnelle intervenant dans l'expression précédente est connue, nous pouvons alors calculer l'énergie fondamentale par la méthode variationnelle, c'est-à-dire en minimisant la fonctionnelle.

$$G[n] = E[n] - \mu \left(\int n(\mathbf{r}) d^3r - M \right)$$

Où nous avons introduit le multiplicateur de Lagrange μ (appelé potentiel chimique) pour tenir compte de la contrainte :

$$M = \int n(\mathbf{r}) d^3r$$

V.2. Les Equations de Khon et Sham :

Khon et Sham, afin de contourner la difficulté à écrire les termes \mathbf{E}_X et \mathbf{T} comme des fonctionnelles de la densité $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, vont introduire un système de particules équivalent, sans interaction, et dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ que celle de l'état fondamental réel. Un tel système possède un Hamiltonien de la forme :

$$H_s = \sum_f -\frac{1}{2}\Delta_f + V_{eff}(r)$$

Où nous avons fait apparaître le potentiel extérieur V_{eff} . La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme du produit de N fonctions individuelles (ou encore d'un déterminant si l'on veut tenir compte du principe d'exclusion, ce qui serait superflu ici sachant qu'il n'y a aucune interaction). Ces fonctions individuelles permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace :

$$n(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2$$

Le théorème énoncé en **IV.1**. Implique également que $E_s[n] = E_{eff} + T_s[n]$

Où $T_s[n]$ est rigoureusement donné par :

$$T_s[n] = \sum_f -\frac{1}{2} \int \Psi_f^*(r) \Delta \Psi_f(r) d^3r$$

Khon et Sham ont ensuite démontré qu'il est possible d'aborder le problème à N corps en interaction en utilisant une base de N orbitales (les orbitales KS) à une particule. Bien entendu ces orbitales ainsi que l'énergie cinétique $T_s[n]$ ne correspondent pas au système réel. Elles constituent seulement un moyen mathématique de calculer la densité $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ du système réel.

En utilisant l'expression (12) et en introduisant \mathbf{E}_{XC} , « l'énergie d'échange et de corrélation » définie par : $\mathbf{E}_{XC}[n] = \mathbf{E}_X + \mathbf{T}[n] - T_s[n]$, Khon et Sham vont ensuite montrer que déterminer l'énergie de l'état fondamental réel revient à minimiser la fonctionnelle suivante :

$$E[\Psi_i] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i^* \Delta \Psi_i d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r - \frac{1}{2} \int n(r) V_{e-i}(r) d^3r + E_{XC}(n)$$

Où

$$n(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2$$

Pour obtenir une telle expression de la densité, nous avons supposé que les orbitales K-S étaient orthonormées. Cependant puisque $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ est une fonctionnelle des orbitales K-S et qu'il en est de même pour l'énergie totale \mathbf{E} , on peut, en tenant compte de cette contrainte, définir une nouvelle fonctionnelle :

$$\Omega[\Psi_i] = E[n] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} \int \Psi_i^*(x) \Psi_j(x) dx$$

En minimisant cette expression et en invoquant une transformation unitaire pour diagonaliser la matrice ε_{ij} , on obtient alors le système suivant, qui sera résolu de manière auto-cohérente :

$$-\frac{1}{2} \Delta \Psi_i + V_{eff}(r) \Psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \Psi_j \quad (13)$$

Avec

$$V_{eff}(r) = V_{e-t}(r) + \int \frac{n(r') d^3r'}{|r-r'|} + V_{xc}(n)$$

$$n(r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2$$

$$V_{xc}(r) = \partial E_{xc}(n(r)) / \partial n(r)$$

L'énergie totale du système est alors donnée par

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r - \frac{1}{2} \int n(r) V_{e-t}(r) d^3r + E_{xc}(n) + E_{t-t}(n) \quad (14)$$

Pour trouver l'expression (14) qui nous intéresse ici, il suffit de résoudre de façon autocohérente (13). A ce stade il est donc nécessaire d'introduire une expression pour \mathbf{E}_{xc} que l'on ne connaît pas dans le cas général. C'est pourquoi dans la pratique on fait appel à l'approximation locale de la densité (LDA pour Local Density Approximation).

L'idée est decrire \mathbf{E}_{xc} sous la forme :

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}[n(r)] n(r) dr \quad (15)$$

$\varepsilon_{xc}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ étant l'énergie d'échange corrélation rapportée à la densité électronique. La LDA consiste alors à remplacer cette quantité par celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $\mathbf{n}_0 = \mathbf{n}(\mathbf{r})$ en tout point de l'espace que l'on sait calculer par ailleurs. Par exemple, pour les

densités moyennes, on prend habituellement une dépendance du type $\epsilon_{xc}[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ proportionnel à $\mathbf{n}^{1/3}(\mathbf{r})$. Cette approximation est raisonnable à condition que les variations spatiales de la densité ne soient pas trop brusques. Ainsi au voisinage de surfaces par exemple on est amené à considérer des fonctionnels non seulement de la densité mais aussi du gradient de la densité. Ce sont des corrections du type **GGA** (pour generalized gradient approximation) qui améliorent la précision des calculs.

VI. Pratique de la DFT

Les bases théoriques étant établies, l'efficacité des méthodes *ab initio* et surtout des méthodes du type **DFT** repose sur la façon dont on résout de façon auto cohérente l'équation (13).

L'idée commune à toutes les techniques employées aujourd'hui est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais plutôt d'écrire ψ_i dans une base finie de fonctions ce qui est en toute rigueur une approximation, comme nous l'avons souligné dans le cadre du modèle Hartree-Fock. On est alors amené à trouver les valeurs propres d'une matrice écrite dans la base considérée. Si l'on traite des structures périodiques, on mettra systématiquement à profit le théorème de Bloch pour écrire les fonctions d'onde sous la forme $\mathbf{u}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ (où \mathbf{u} a la périodicité du réseau cristallin considéré) où \mathbf{k} balaye la première zone de Brillouin de l'espace réciproque. Ceci a pour effet de réduire considérablement la matrice à diagonaliser qui autrement devrait être immense. Une autre façon de réduire le coût des calculs est de ne traiter de façon variationnelle que les électrons de valence, seuls responsables a priori de la liaison chimique.

Il existe donc une grande liberté pour le choix de la base dans laquelle on développe $\mathbf{u}(\mathbf{r})$.

VII. Pseudopotentiel

L'introduction du principe de pseudopotentiel à norme conservée représente la percée la plus significative dans le traitement des électrons de cœur. L'approche fut développée par Hamann, Schlüter et Chiang [10] et fut suivie peu de temps après par une méthode très similaire mais établie de manière indépendante par Kerker.

VII.1. Méthodologie

La première étape dans la génération d'un pseudopotentiel à norme conservée consiste à réaliser un calcul atomique *ab initio* tous-électrons. La configuration électronique de l'atome

peut être choisie arbitrairement. Généralement il s'agit de l'atome à l'état neutre. Le calcul se fait au départ de l'équation de Khon-Sham écrite sous sa forme radiale :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{-Z}{r} + V_H + V_{XC}\right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r)$$

La fonction d'onde réelle est ensuite remplacée par une pseudofonction d'onde à laquelle est associé un potentiel modèle (le pseudopotentiel) choisi pour reproduire correctement les propriétés des états de valence. Le schéma mathématique qui permet de générer la pseudofonction d'onde n'est pas unique. Il existe du point de vue mathématique une certaine liberté dans le choix de la méthode comme en témoignent les nombreuses publications qui présentent différentes manières de faire.

VII.2. Conditions sur la pseudofonction

Pour obtenir un pseudopotentiel à norme conservée le plus efficace possible, la pseudofonction d'onde doit répondre à une liste de critères précis.

- ☞ Les énergies propres obtenues par un calcul tout électron et les pseudoénergies sont égales pour une configuration atomique de référence.
- ☞ Les pseudofonctions d'onde de valence et les fonctions d'onde de valence tout électron sont identiques au-delà d'un certain rayon de cœur r_c choisi arbitrairement.
- ☞ L'intégration de 0 à r_c pour chaque fonction d'onde est identique (condition de conservation de la norme)
- ☞ Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde tout électron et de la pseudofonction d'onde ainsi que leur dérivée première par rapport à l'énergie sont égales pour tout $r \geq r_c$.

VII.3. La méthode des pseudopotentiels (P.M) :

La décomposition en **ondes planes** (utilisée dans les codes comme CASTEP et plane Wave de MSI mais aussi le code VASP de Vienne que nous avons utilisé) est une méthode éprouvée qui est associée à l'utilisation de **pseudopotentiels** pour représenter l'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques écrantés par les électrons de cœur.

L'utilisation de pseudopotentiels appropriés permet non seulement de s'affranchir des électrons de cœur mais aussi de restreindre le nombre d'ondes planes utilisées, N_{PW} , dans le développement. Concrètement on développe $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ en série de Fourier c'est-à-dire comme une somme de termes du type $c\mathbf{K}e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}$ (\mathbf{K} étant un vecteur du réseau réciproque de la structure périodique considérée) avec $|\mathbf{K}| \geq K_{off}$. La valeur de K_{off} nécessaire pour avoir des résultats précis sera d'autant plus faible (et par conséquent les calculs moins coûteux) que le pseudopotentiel sera d'autant plus « mou ».

Ce type de méthodes est devenu très performant depuis le milieu des années 80 à cause de l'amélioration substantielle des algorithmes permettant de résoudre de façon autocohérente l'équation de Kohn et Sham en prenant des ondes planes comme base de décomposition.

La méthode de pseudopotentiel fut introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces [1,2]. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence seront pris en compte. Les électrons du cœur seront supposés « gelés » et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique. Les coefficients utilisés dans cette méthode O.P.W pour assurer l'orthogonalité de l'onde plane aux états du cœur, peuvent être utilisés pour construire un potentiel orthogonal. Ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valence loin du cœur. Et on obtient par effet d'annulation un potentiel faible ou « pseudopotentiel ». Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libre (N.F.E.M) ou toute autre méthode standard pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cette méthode fut appliquée notamment pour le calcul des structures électroniques des solides et liquide, les interactions électron-phonon, la supraconductivité, les vibrations des réseaux, les liaisons et structures des cristaux...etc.

VII.3.1 Formalisme mathématique :

Comme dans la méthode O.P.W la fonction ψ est donnée par la somme d'ondes planes ϕ_k^v et des états atomiques occupés du cœur ϕ_k^c [2]

$$\psi_k = \phi_k^v + \sum_c b_c \phi_k^c \quad (I.1)$$

La fonction d'onde ψ_k doit être orthogonale aux états du cœur ϕ_c

$$\langle \phi_k^c | \psi_k \rangle = 0 \quad (\text{I.2})$$

$$\Rightarrow \psi_k = \phi_k^c | \phi_k^c \rangle \phi_k^c \quad (\text{I.3})$$

ψ_k Vérifie l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_k = E_k \psi_k \quad (\text{I.4})$$

En remplaçant l'expression (I.3) dans (I.4), nous obtenons

$$H\phi_k^v - H \sum_c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = E_k \psi_k \quad (\text{I.5})$$

On sait que :

$$H\phi_k^c = E_k^c \phi_k^c \quad (\text{I.6})$$

Donc :

$$\begin{aligned} H\phi_k^v + E_k^c \sum_c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c &= E_k \psi_k = E_k \left[\phi_k^v + \sum_c -\langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c \right] \\ H\phi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c &= E_k \phi_k^v \end{aligned} \quad (\text{I.7})$$

Avec

$$V_R \phi_k^c = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c \quad (\text{I.8})$$

On peut écrire l'équation (I.7) d'une façon condensée :

$$(H + V_R) \phi_k^v = E_k \phi_k^v \quad (\text{I.9})$$

Où

$$\left(\frac{P^2}{2m} + V_c + V_R \right) \phi_k^v = E_k \phi_k^v \quad (\text{I.10})$$

On pose :

$V_p = V_c + V_R$ c'est le pseudopotentiel qui est faible.

V_c : potentiel attractif du cœur négatif.

V_R : potentiel répulsif positif.

Dans l'équation (I.10) $\phi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{v}}$ est la pseudo-fonction d'onde, cependant, il est important de noter que la valeur de l'énergie $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon(\mathbf{k})$ n'est pas une pseudo-énergie mais la vraie énergie correspond à la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}$.

Dans ce cas pour résoudre l'équation de Schrödinger, on peut considérer le pseudopotentiel comme une perturbation.

VII.3.2 Les modèles des pseudopotentiels :

Le théorème de l'annulation et les démonstrations analytiques basées sur le pseudopotentiel de Phillips-Kleinman servaient de base pour expliquer comment la structure électronique d'un système réel peut être décrite par la méthode N.F.E.M ou par un faible potentiel. Cependant, l'approche de Phillips-Kleinman n'a pas une large application comme méthode de calcul pour obtenir la structure de bande d'un cristal. Ce que fait que des modèles et des potentiels empiriques furent utilisés pour « fitter » les propriétés observées et résoudre ensuite un certain nombre de problèmes. Dans certains cas, le modèle de potentiel est ajusté par rapport aux données atomiques expérimentales, ensuite, il est utilisé pour le calcul de la structure des bandes d'un solide [3].

VII.3.2.1 Le modèle local :

Le modèle le plus simple consiste en un potentiel local dépendant de la variable \mathbf{r} , et pour ce fait plusieurs formes de potentiels ont été proposées :

Le premier modèle [2] consiste en un potentiel de coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur. Une forme de ce potentiel est :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Z_{\mathbf{e}}}{r} & r > r_c \\ \frac{-Z_{\mathbf{e}}}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{I.11})$$

Où Z ; est la valence atomique

r_c : est le paramètre utilisé pour ajuster les données atomiques.

Heine et Aberenkov ont introduit plus de flexibilité pour cet ajustement par l'introduction d'un potentiel à considérer comme constant dans la région du cœur. Dans ce cas la forme du potentiel sera :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Z_e}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases}$$

Enfin Aschkroft proposa une autre forme de potentiel similaire et qui est beaucoup utilisé, c'est le potentiel des cœurs inoccupés donné par ;

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Z_e}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases}$$

VII.3.2.2 Le modèle non local :

Dans la même façon, le potentiel (pseudopotential) peut être non local en choisissant des constantes différentes dans la région du cœur pour chaque l (l : nombre quantique) la dépendance en énergie peut être ainsi incluse en remplaçant la constante A par $A_l(E)$. on peut donc écrire le pseudopotential non local sous la forme suivante [4] :

$$V_{nl}(r) = \sum_l A_l(E) f_l(r) P_l \quad (I.12)$$

Où : $A_l(E)$: est appelée énergie des états profonds, c'est la constante de la dépendance du pseudopotential en énergie des états de cœur.

P_l : est l'opérateur de projection de la $l^{\text{ème}}$ composante des moments angulaires.

$f_l(r)$: est la fonction qui présente l'effet de l'état du cœur, elle a plusieurs formes parmi elle celle d'Aschkroft, Heine-Abarenkov et la forme de Gauss.

$$V(r, E) = A(E) f(r) P \quad (I.13)$$

Où : $A_l(r, E)$ est la constante de la dépendance du pseudopotential en énergie des états du cœur, $f_l(r)$ est la fonction simulant les effets des états du cœur et P_l est l'opérateur de projection de la $l^{\text{ème}}$ composante du moment angulaire.

a- Modèle de Heine et Abarenkov :

La forme carrée de la fonction de Heine et Abarenkov [5], est très utilisée à cause de sa simplicité,

$$f_l(r) = \begin{cases} 1 & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases}$$

Où r_c : le rayon du cœur ionique.

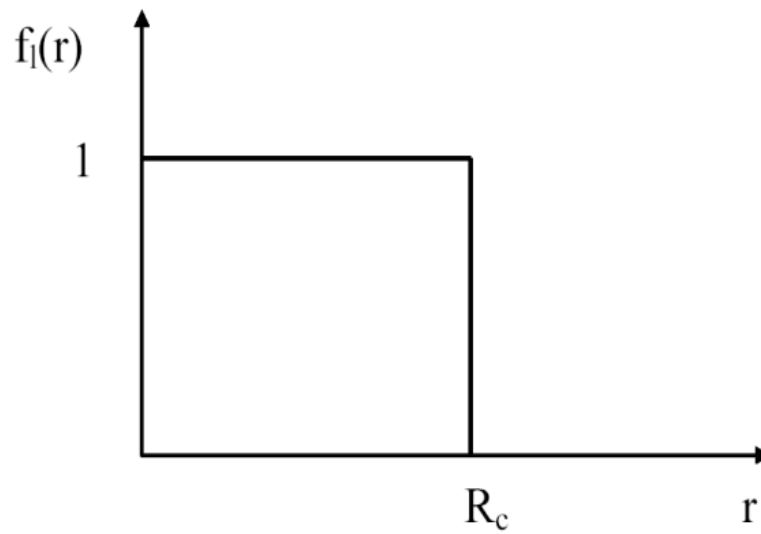


Figure 1 : Fonction de Heine-Abarenkov

b- Modèle de Gauss :

La forme Gaussienne [6] est représentée dans la figure 2 et donnée par l'expression suivante :

$$f_i(r) = \exp\left(-r^2/R_c^2\right) \quad (\text{I.14})$$

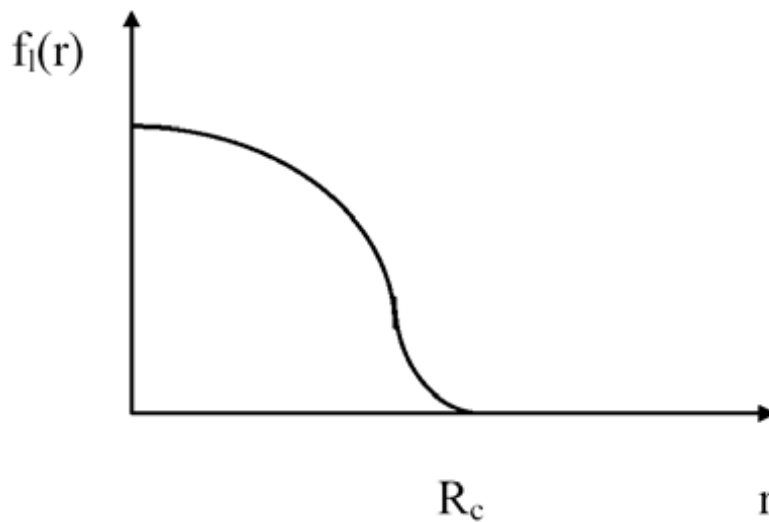


Figure 2 : Fonction de Gauss

A cause de la nature non locale du pseudopotentiel, les facteurs de formes $V(\mathbf{G})$ sont non seulement fonction de \mathbf{G} mais aussi dépendant du vecteur d'onde \mathbf{k} .

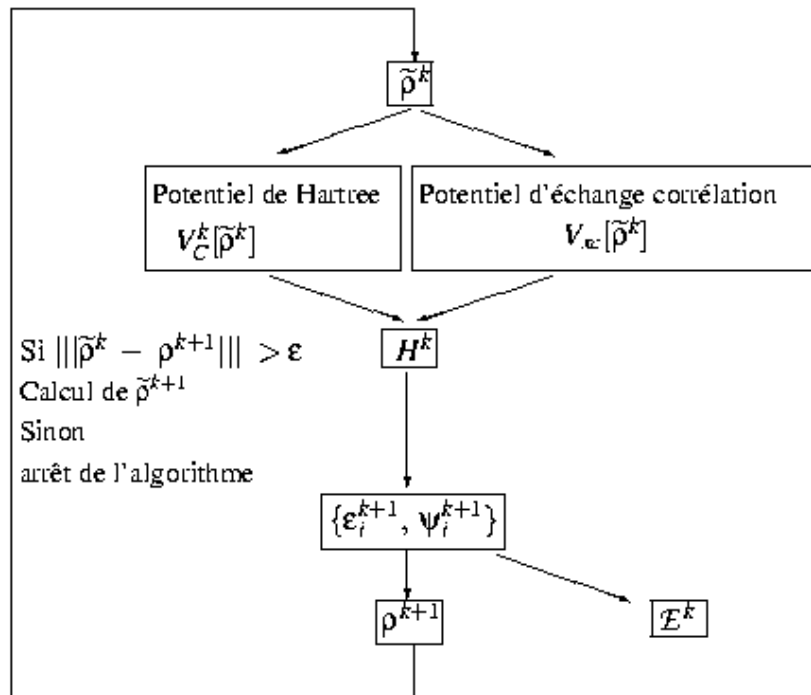


Schéma : Algorithme présentant l'acheminement de calcul de l'énergie du système pour un pseudopotentiel dans la DFT

Une présentation générale des principes théoriques des calculs *ab initio*, nous a permis d'établir la possibilité de calculer l'énergie totale d'un système d'atomes en interaction ; méthode qui pourrait être appliquée au calcul qui nous intéresse.

VIII. Les méthodes tout électrons :

Contrairement à l'approximation des pseudopotentiels, il s'agit de prendre en considération la totalité des électrons. Afin de représenter les fonctions d'ondes électroniques, une base d'ondes planes ne sera pas très efficace dans ce cas. En effet, près du noyau, les fonctions d'ondes électroniques présentent de fortes oscillations et une base d'ondes planes devrait contenir un nombre ingérable de fonction. Pour représenter de manière efficace les oscillations de la zone du cœur, il est possible de faire usage d'un autre type de base.



La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) :

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont les ondes planes linéairement augmentées. D'une part, elles représentent les ondes planes dans la zone interstitielle et d'autre part, elles sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères. Elles sont des

combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r)$ $Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

$$U(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(k+G).r} & \in \text{II} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & \in \text{I} \end{cases} \quad (\text{I-15})$$

Où B_{lm} : analogues aux coefficients A_{lm} , sont plutôt les coefficients de la dérivée $U_l'(r)$ Par ailleurs, la fonction radiale, solution régulière de l'équation de Schrödinger, peut être développée au voisinage d' E_l suivant l'expression :

$$U_l(\epsilon, r) = U_l(r, E_l) + (\epsilon - E_l) U_l'(r) + o[(\epsilon - E_l)^2]$$

$o[(\epsilon - E_l)^2]$: représente l'erreur quadratique commise.

La méthode des ondes planes augmentées linéairement augmentées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) assure la continuité de la densité de charge et du potentiel à la surface **MT** dans la mesure où la densité de charge et le potentiel sont développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom *Full-Potential*.

Le potentiel à la surface de la sphère **MT** est développé sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & \in \text{II} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \in \text{I} \end{cases} \quad (\text{I-16})$$

De même ; pour la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & \in \text{II} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \in \text{I} \end{cases} \quad (\text{I-17})$$

Référence :

- [1] W.A.Harissan, and S.Ciraci, Phys. Rev B 10 (1974) 1516.
- [2] M.L.Cohen and J.R.Chelikosky, 'in electronic structure and optical proprieties of semiconductors, Springer series in solid state sciences ed Springer new York (1988).
- [3] K.Kassali, These de Doctorat, Université de Sétif, Algérie, (2005).
- [4] H.Aourag, pseudopotential method theory and practice, Winter College on Computational condensed matter physics (1995) University of Sidi Bel-Abbes (1995).
- [5] I.V.Abarencov and V.Heine, Phil. Mag. 12 (1965) 529.
- [6] H.Nara and T.Kobayasi, J.Phys.Soc.japan 41 (1976) 1429.
- [7] J.R.Celikowsky and M.L.Cohen, Phys.Rev.B14, (1976)556.

CHAPITRE III
RESULTATS
ET DISCUSSION

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction.

I- Propriétés structurales et électroniques des alliages YVO_3
et $CaVO_3$.

I.1. Propriétés structurales.

II.2. Propriétés électroniques.

II- Simulation du composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$.

II.1. Propriétés structurales.

II.2. Propriétés électroniques.

Conclusion.

Références.

Introduction :

L'objectif de notre étude est en premier lieu de calculer les propriétés des deux composés CaVO_3 et YVO_3 et ensuite d'examiner l'évolution de celles de leur alliage $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ en fonction de la concentration x . Nous avons pour cela utilisé deux méthodes différentes, à savoir la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW) et la méthode des pseudos potentiels ab-initio. L'utilisation de chacune de ces méthodes est justifiée par le propos de l'étude et notre conclusion à portée à la fin du chapitre.

I- Propriétés structurales et électroniques des alliages YVO_3 et CaVO_3 .

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [1]. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé pour l'énergie d'échange et corrélation GGA [2]. Le calcul inclus le spin polarisation du moment que les matériaux qui nous intéressent sont principalement des matériaux magnétiques. Notre choix de la méthode est justifié par le fait qu'elle soit connue pour être très précise et donne des résultats très satisfaisants d'après la majorité absolue des références bibliographiques.

I.1. Propriétés structurales :

Les deux matériaux cristallisent dans la structure orthorhombique de groupe spatial **Pnma : 62**, qui est une distorsion de la structure pérovskite. Décrite dans le premier chapitre avec les paramètres de maille tirés de l'expérience : $a=5.272 \text{ \AA}$, $b=7.542 \text{ \AA}$, $c=5.620 \text{ \AA}$ pour le YVO_3 et $a=5.314 \text{ \AA}$, $b=7.521 \text{ \AA}$, $c=5.339 \text{ \AA}$ pour le CaVO_3 [3].

En utilisant ces valeurs, nous commençons par faire un test de convergence pour le nombre de points spéciaux utilisés dans la première zone de Brillouin. Il s'agit en l'occurrence de vérifier le nombre minimal de points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin à partir du la quel une convergence en énergie est assurée. Pour ce faire, nous calculons l'énergie totale pour des différentes valeurs et nous traçons sa variation. La figure 1 présente cette variation pour le cas du composé CaVO_3 .

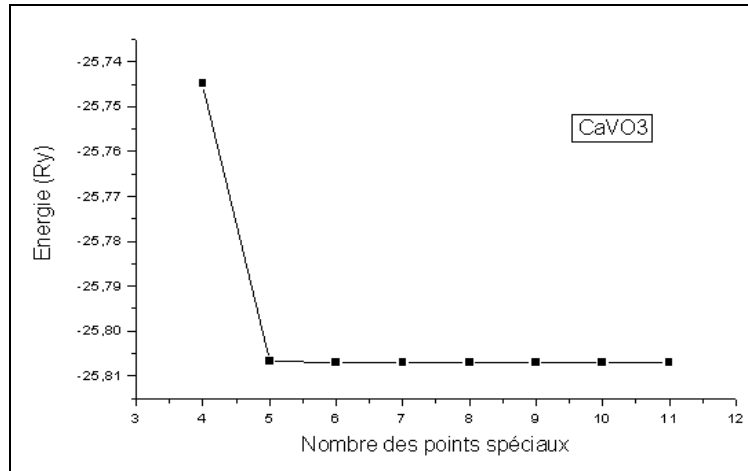


Figure 1 Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux, dans le cas du composé Nous remarquons que la convergence est établie à partir d'une grille de 5x5x5 points.

Pour un calcul précis, nous avons choisi que pour les deux composés, nous avons utilisé une grille de 8×8×8 points sera suffisante pour le reste de nos calculs. Comme la structure cristalline est orthorhombique, l'optimisation structurale des deux matériaux doit passer par la minimisation de l'énergie totale en fonction de volume V et des rapports b/a et c/a . Il s'agit, en l'occurrence de calculer l'énergie totale pour des valeurs différentes de l'espacement interatomique. Chaque valeur d'énergie est calculée par un cycle self consistant où la convergence est considérée comme atteinte lorsque l'énergie ne varie plus avec un critère de convergence de 10^{-3} Ry. En réitérant la procédure, un ensemble de paramètres invariables est atteint.

L'ajustement à l'équation d'état de Murnaghan [4] de la courbe finale de variation de l'énergie totale en fonction du volume permet d'évaluer le volume d'équilibre et le module de compression. Cette équation est donnée par :

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

Les figures 2 (a) et (b) présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume ajustée à l'équation d'état de Murnaghan pour les composés YVO_3 et $CaVO_3$ respectivement.

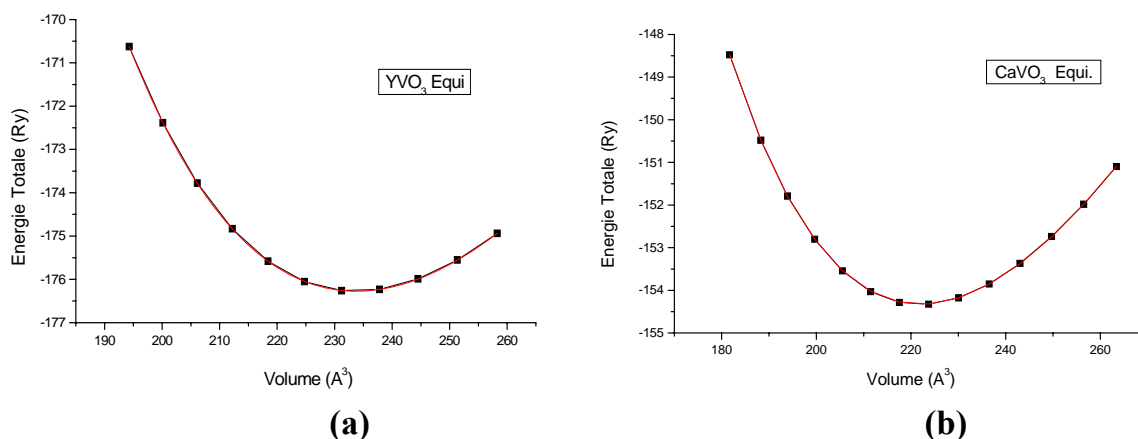


Figure 2 Variation de l'énergie totale en fonction du volume ajustée à l'équation d'état de Murnaghan pour les composés **(a)** YVO_3 et **(b)** CaVO_3

Le tableau 1 résume les propriétés structurales calculées pour les deux matériaux comparées aux données expérimentales et théoriques disponibles.

Tableau 1: Propriétés structurales calculées pour le YVO_3 et le CaVO_3 comparées aux données expérimentales et théoriques [3].

Composés	a, b et c (Å) calculés	a, b et c (Å) expérimentaux	B_0 (GPa)
YVO_3	a = 5.39974 b = 7.52211 c = 5.75610	a = 5.272 b = 7.542 c = 5.620	196.672
CaVO_3	a = 5.40156 b = 7.55097 c = 5.42696	a = 5.3178 b = 7.5442 c = 5.3428	178.862

I.2. Propriétés électroniques:

Le YVO_3 est un isolant antiferromagnétique, avec un gap énergétique expérimental de 1.2 eV et un comportement magnétique [5,6] assez variable avec la température. Les propriétés du CaVO_3 sont moins claires. Expérimentalement il a été reporté métallique [7-8], isolant [9-10], Pauli paramagnétique [7], et Curie-Weiss paramagnétique [11, 12].

Les densités d'états électroniques totales et partielles pour les deux composés YVO_3 et CaVO_3 ont été calculées à l'équilibre après un cycle self consistant où le critère de convergence a été fixé par une variation de la quatrième décimale dans la densité de charge électronique. Le calcul est effectué en tenant compte du spin polarisation afin de déceler le caractère magnétique éventuel. Les figures 3 et 4 présentent les

densités d'états électroniques totales des deux composés. Sur les figures, le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

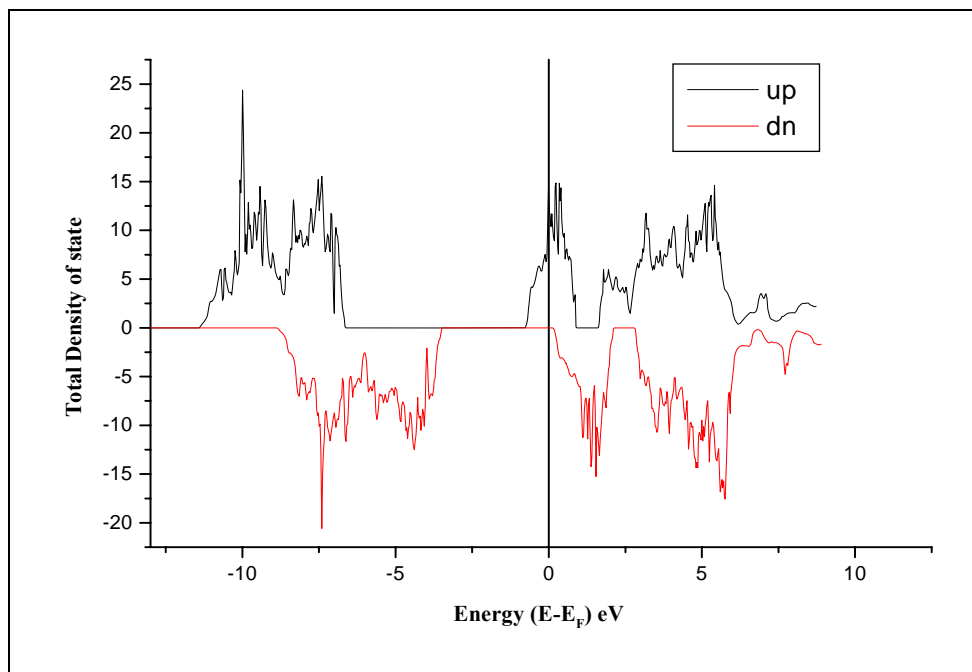


Figure 3 Densité d'états électroniques totales pour le composé CaVO_3

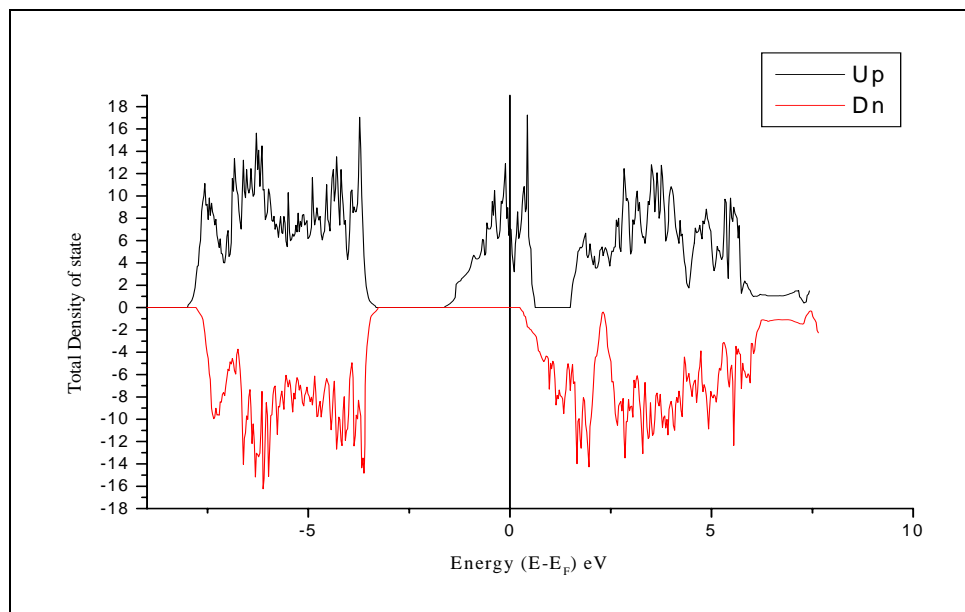


Figure 4 Densité d'états électroniques totales pour le composé YVO_3

Le caractère magnétique est bien visible dans les densités d'état des deux matériaux. En effet, les états de spins up et de spin down ne sont pas symétriques. Il en résulte en un moment magnétique non nul qui est égale à 4.14 et $4.04\mu_B/\text{f.u.}$ pour le CaVO_3 et YVO_3 respectivement.

Dans les deux cas, les densités d'états renferment trois zones : les états du semi-cœur, les états de valence juste au tour du niveau de fermi et les états de conduction au delà. La différence principale est que les états du semi-cœur ne sont pas polarisés dans le cas du YVO_3 au contraire du CaVO_3 .

Une autre caractéristique intéressante également visible dans les deux cas est la présence d'un gap énergétique dans les états de spin minoritaire. Ceci confère aux deux matériaux une conduction préférentielle pour une seule direction du spin.

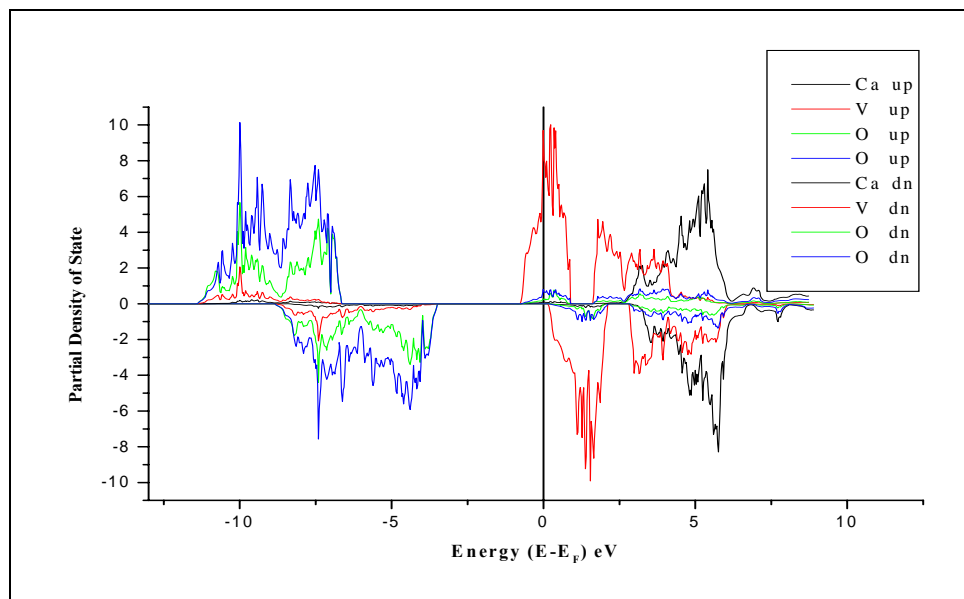


Figure 5 Densité d'états électroniques partielles du CaVO_3

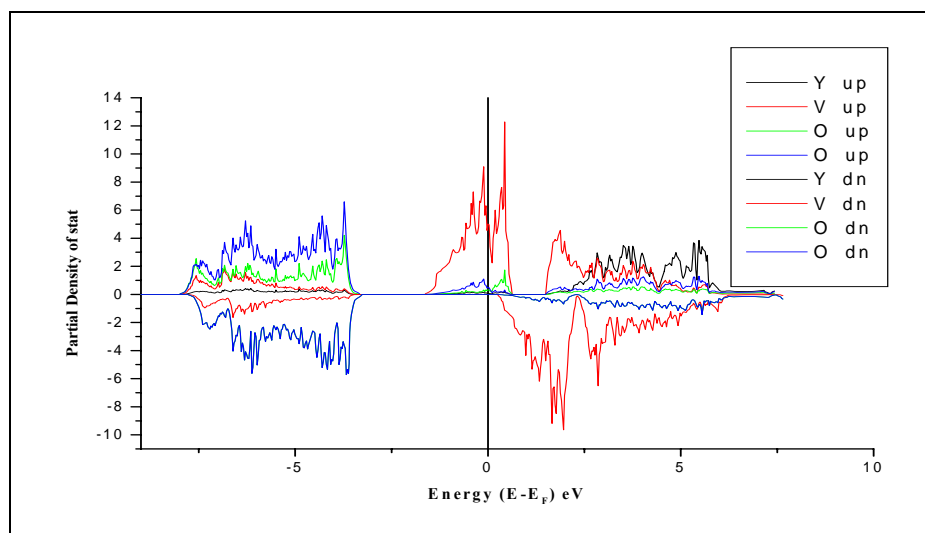


Figure 6 Densité d'états électroniques partielles du YVO_3

Pour une meilleure analyse, nous avons tracé les densités d'états électroniques partielles pour les deux matériaux. Les figures 5 et 6 représentent ces densités pour le CaVO_3 et le YVO_3 respectivement. Dans les deux cas, les états polarisés de

valence sont constitués principalement par les électrons du vanadium avec une faible contribution des électrons des atomes d'oxygène. La majeure partie de ces derniers constitue les états du semi-cœur. Les atomes de calcium (yttrium) contribuent principalement dans le semi-cœur et les états délocalisés de la conduction.

II- Simulation du composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$

Afin de simuler le composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$, nous avons fait usage de la technique de la super cellule. Pour se faire, nous avons construit une boîte de simulation aux mêmes dimensions que la cellule conventionnelle mais sans tenir compte des opérations de symétrie. Ceci nous permet d'avoir quatre positions non équivalentes pour le Calcium (Yttrium) et donc d'effectuer nos calculs sur une série de configurations où la concentration x varie : **0, 0.25, 0.5, 0.75** et **1**. Le nombre total des atomes dans cette boîte de simulation est 20 dont 4 de Calcium (Yttrium), 4 de Vanadium et 12 d'oxygène. Un tel nombre d'atome avec une symétrie très réduite implique une grille de points spéciaux dans la zone de Brillouin qui soit très large et difficilement accessible par les moyens de calcul dont nous disposons. D'un autre côté, dans le composé, les rapports b/a et c/a doivent varier ainsi que les positions internes des atomes. Aussi, nous avons choisit de faire usage d'une autre méthode de calcul, en l'occurrence le pseudo potentiel ab-initio, pour la suite des calculs. Ce choix est justifié par le fait que cette méthode est moins gourmande en termes de temps de calcul, mais aussi qu'elle peut être utilisée dans le cadre de la relaxation structurale en utilisant l'algorithme du gradient conjugué.

II.1. Propriétés structurales :

En premier lieu, nous avons effectué les testes de convergence de rigueur en gardant évidemment les mêmes critères de convergence fixées pour les calculs précédents. Les paramètres de mailles des deux matériaux parents sont calculés par cette technique est sont listés dans le tableau 2 comparés aux paramètres calculés précédemment par la méthode FP-LAPW ainsi qu'au données expérimentales.

Tableau 2 Paramètres de maille calculés par la méthode des pseudos potentiels ab-initio comparés aux calculs par FP-LAPW et aux données expérimentales.

		a	b	c
Pseudopotentiel abinitio	CaVO₃	5.40156	7.55097	5.42696
	YVO₃	5.39974	7.52211	5.75610
FP-LAPW	CaVO₃	5.31602	7.54167	5.34101
	YVO₃	5.27023	7.53947	5.61812
Expérience	CaVO₃	5.3178	7.5442	5.3428
	YVO₃	5.272	7.542	5.620

En suite, nous avons effectué une relaxation structurale complète pour chaque cas, où le volume, la forme (les rapports b/a et c/a) ainsi que les positions de tous les atomes sont variés jusqu'à ce qu'on arrive à une (quasi) annulation des forces locales appliquées sur les atomes (pression inférieure à 1kbar).

Le tableau 3 présente les propriétés structurales calculées pour les trois concentrations considérées.

Tableau 3 Paramètres de maille calculés par la méthode des pseudos potentiels ab-initio pour les trois concentrations considérées dans le composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$.

	a	b	c
x = 0.25	5.347683	7.586594	5.372823
x = 0.50	5.359520	7.603387	5.384716
x = 0.75	5.409929	7.674902	5.435367

Nous avons examiné la stabilité du composé en calculant les énergies de formation suivant la formule :

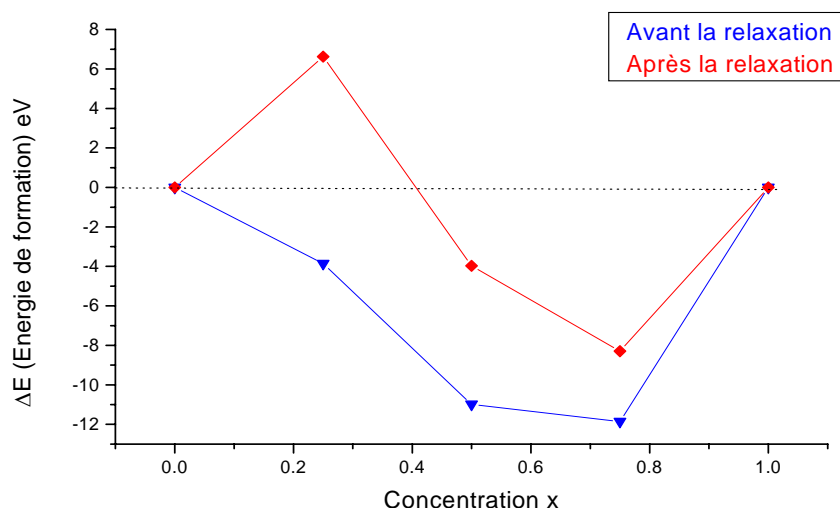
$$\Delta E = E_T(Y_{1-x}Ca_xVO_3) - (1-x)E_T(YVO_3) - xE_T(CaVO_3)$$

Où E_T représente dans chaque cas l'énergie totale du matériau calculée après un cycle self consistant effectué avec les critères de convergence prédéfinis et aux paramètres de maille d'équilibre. Le tableau 4 présente ces énergies de formation.

Tableau 4 Énergies de formation calculées pour le composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$.

x \ ΔE (eV)	Avant la relaxation	Après la relaxation	Variation
0.25	-3.85519	6.62791	10.4831
0.50	-10.98837	-3.97121	7.01716
0.75	-11.85914	-8.29678	3.56236

Nous avons évalué cette grandeur dans deux cas : (i) structure avec une géométrie figée, sans tenir compte de la relaxation de la forme de la super cellule ni des positions des atomes et (ii) structure relaxée avec tous les paramètres optimisés. Nous pouvons voir que, même si la différence dans les paramètres de maille – et donc le volume – (tableau 2) n'est pas très significative, le fait d'accéder à une relaxation structurale complète permet de mettre en évidence une variation dans l'énergie de formation de l'ordre de plusieurs eV. Les énergies de formation sont également représentées sur la figure 7. L'information principale que nous pouvons en tirer concerne la concentration 25% qui s'avère être non stable si l'on tient compte de l'effet de la relaxation. Aussi, la concentration de 75% semble être plus stable du point de vue énergétique comparée à la concentration de 50%.

**Figure 7** Représentation des énergies de formation du composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$

II.2. Propriétés électroniques

En dernier lieu, nous avons examiné les densités d'états électroniques du composé pour les trois concentrations considérées.

Une fois l'optimisation structurale effectuée, nous avons utilisé les informations recueillies pour effectuer un cycle self consistant avec une grille de points spéciaux plus dense. Ceci nous a permis de calculer les densités d'états électroniques. Elles sont représentées sur les figures 8 (a), (b) et (c).

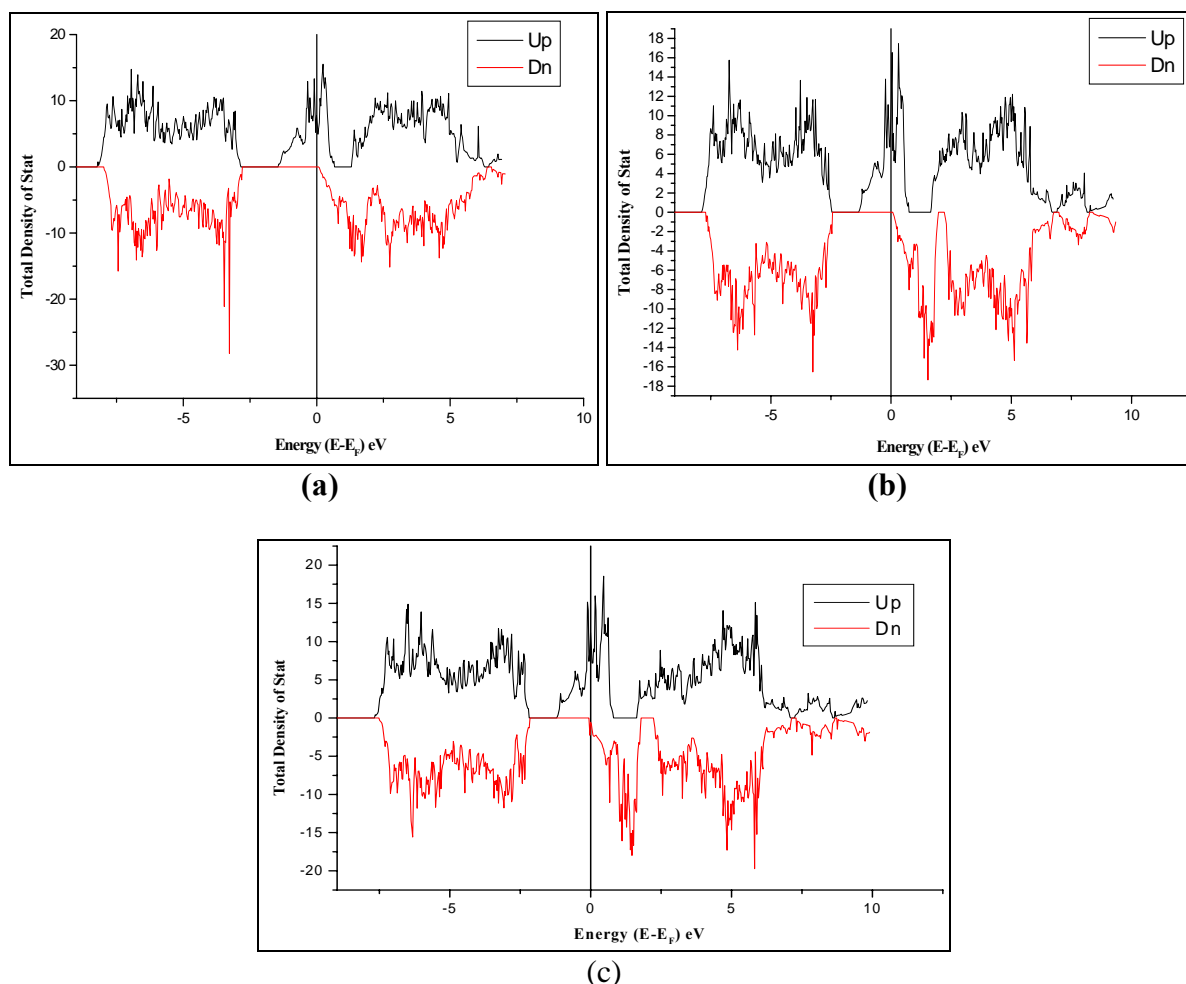


Figure 8 Densités d'états électroniques totales du composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ pour (a) $x=0.25$, (b) $x=0.5$ et (c) $x=0.75$

L'observation de ces figures montre que les principales caractéristiques des matériaux parents sont conservées. En particulier, le caractère magnétique et le gap énergétique présents dans les états de spin minoritaire. Les valeurs du gap énergétique sont présentées dans le tableau 5.

	0	0,25	0,5	0,75	1
$Y_{1-x}Ca_xVO_3$	YVO_3	$Y_{0,75}Ca_{0,25}VO_3$	$Y_{0,5}Ca_{0,5}VO_3$	$Y_{0,25}Ca_{0,75}VO_3$	$CaVO_3$
Gap énergétique (eV)	3,2799	2,7736	2,4830	2,1315	3,4637

Les figures 9 (a), (b) et (c) représentent les densités d'états électroniques partielles pour les compositions $x = 0.25$, 0.5 et 0.75 respectivement. Comme dans le cas des deux matériaux parents, les électrons des atomes d'oxygène sont principalement dans la région du cœur, ceux du vanadium forme les deux piques antisymétrique de la valence au tour du niveau de Fermi alors que la conduction contient les états délocalisés du calcium et du yttrium rassemblés. Ceci est valable à une seule exception observées pour la composition $x = 0.25$. En effet, alors que les états des atomes de calcium et de yttrium sont hybridés dans les deux autres cas, pour la concentration $x = 0.25$, l'hybridation est plutôt visible entre les états du yttrium et ceux du vanadium avec les états du calcium inchangés. Ceci est probablement lié au fait que pour cette concentration en particulier nous avons trouvé une énergie de formation positive et donc une structure instable.

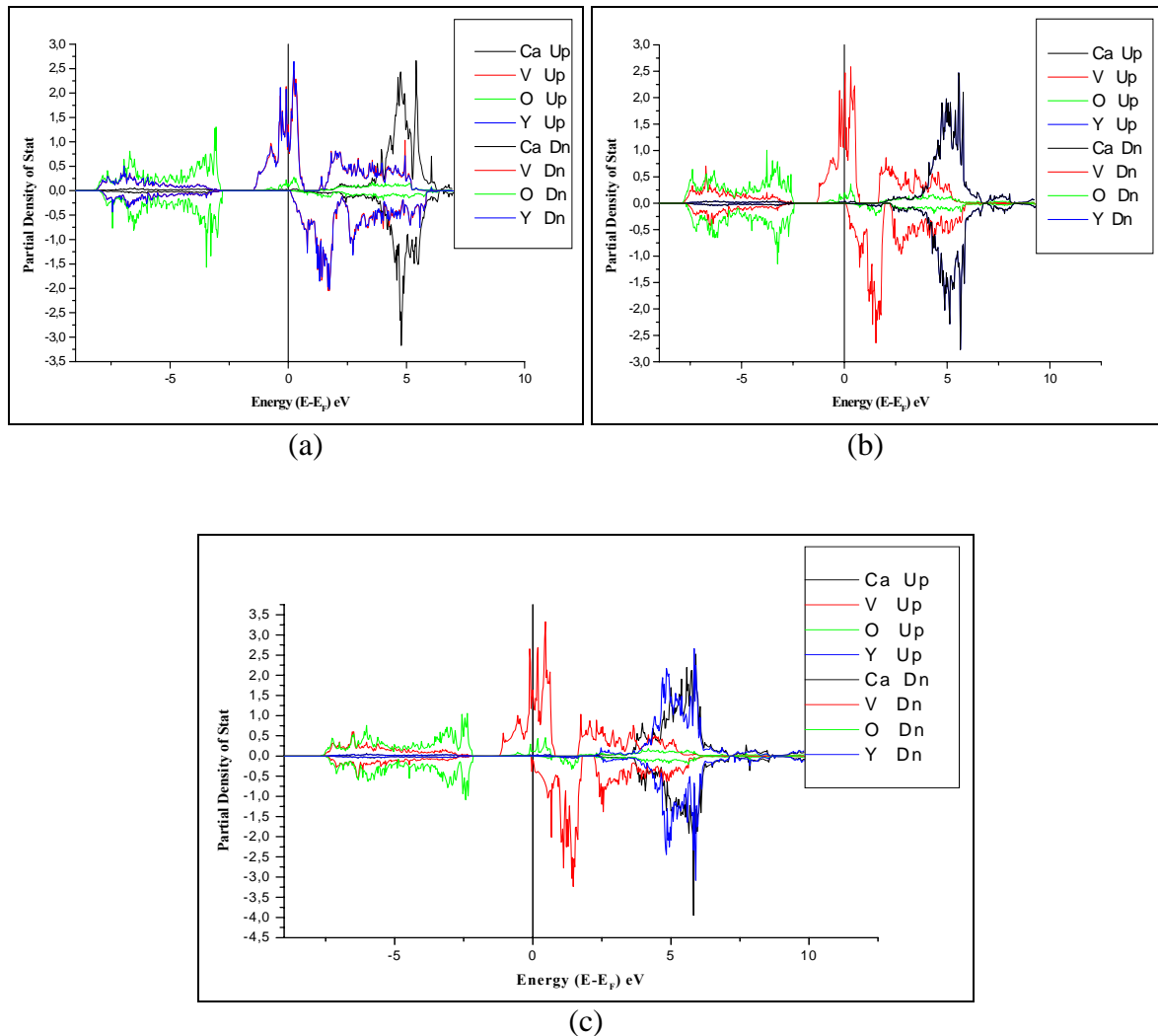


Figure 9 Densités d'états électroniques partielles du composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ pour (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.5$ et (c) $x = 0.75$

III. Conclusion

Notre conclusion porte essentiellement sur la technique de calcul. Nous avons dans ce travail commencé par l'utilisation de la méthode FP-LAPW, très prisée pour sa précision. Toutefois, nous nous sommes rendu compte que cette méthode n'offre pas de possibilité de relaxation structurale suffisante. Cette constatation nous a conduits à l'utilisation de la méthode des pseudopotentiels abinitio, afin de réduire le coût du calcul à un temps raisonnable.

La relaxation structurale nous a permis de voir que toutes les concentrations ne sont pas énergétiquement favorables dans le composé, notamment celle qui correspond à $x = 25\%$. Nous suggérons que l'anomalie observée dans les densités d'états électroniques concernant cette concentration est liée à l'instabilité du matériau.

Références :

- [1]- P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [2]- Perdew JP, Wang Y. Phys Rev B 1992; 45:13244.
- [3]- (Nakotte, H. & Jung, M.-H., private communication
- [4]- F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390, 1944.
- [5] Y. Ren *et al.*, Nature (London) **396**, 441 (1998).
- [6] Y. Ren *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 6577 (2000).
- [7] B. L. Chamberland and P. S. Danielson, J. Solid State Chem. 3, 243 (1971)References 139
- [8] M. Kasuya, Y. Tokura, T. Arima, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. B 47,6197 (1993)
- [9] Y. Aiura, F. Iga, Y. Nishihara, and H. Kato, Phys. Rev. B 47, 6732 (1993).
- [10] F. Iga and Y. Nishihara, J. Phys. Soc. Jpn. 61, 1867 (1992)
- [11] A. Fukushima, F. Iga, I. H. Inoue, K. Murata, and Y. Nishihara, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 409 (1994)
- [12] H. C. Nguyen and J. B. Goodenough, Phys. Rev. B 52, 8776 (1995)

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Pour conclure, nous rappelons d'abord les motivations de ce travail. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques remarquables, les oxydes de métaux de transition sont utilisés dans de nombreuses applications telles que l'enregistrement magnétique, la conversion et le stockage de l'énergie, la microélectronique, la catalyse... Et plus particulièrement les applications magnétiques qui sont incontournables dans la technologie d'aujourd'hui.

Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électroniques du vanadate d'yttrium YVO_3 et du vanadate de calcium $CaVO_3$ et leur composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$. Le dopage dans cet oxyde est intéressant à cause de la transformation de l'isolant Mott-Hubbard YVO_3 vers le métal, $CaVO_3$. La métallicité du $CaVO_3$ pourrait être expliquée par une corrélation électronique plus importante comparée au cas du YVO_3 . Le composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ passe de l'isolant vers le métal en ajoutant du Ca, ce qu'on peut associer avec la diminution de la longueur de la liaison Y-O. Une étude abinitio détaillée de la structure électronique des deux matériaux ainsi que leur composé devrait nous permettre d'analyser la situation.

Nous avons dans ce travail commencé par l'utilisation de la méthode FP-LAPW, très prisée pour sa précision. Toutefois, nous nous sommes rendu compte que cette méthode n'offre pas de possibilité de relaxation structurale suffisante. Cette constatation nous a conduits à l'utilisation de la méthode des pseudopotentiels abinitio, afin de réduire le coût du calcul à un temps raisonnable.

La relaxation structurale nous a permis de voir que toutes les concentrations ne sont pas énergétiquement favorables dans le composé, notamment celle qui correspond à $x= 25\%$. Nous suggérons que l'anomalie observée dans les densités d'états électroniques concernant cette concentration est liée à l'instabilité du matériau.

Aussi, toutes les structures électroniques analysées présentent un caractère métallique ou plus précisément semi-métallique à cause de la présence d'un gap énergétique de l'ordre de 4 eV dans les états de spins minoritaires. Ceci implique que ces matériaux pourraient être intéressants pour des applications en spintronique. Une remarque intéressante concerne le fait que les calculs basés sur la GGA ne permettent pas de déceler la nature « Isolant de Mott » du YVO_3 .

CONCLUSION GENERALE

En perspective, nous proposons d'élargir l'étude dans trois voies :

Utiliser des supercellules plus larges pour examiner des concentrations plus faibles.

Envisager éventuellement l'effet de la température.

Utiliser l'approximation LDA+U ou sa version améliorée GGA+U afin de modéliser le phénomène d'isolant de Mott.

Résumé

Dans ce mémoire de magister nous avons étudié deux composés : le YVO_3 , un isolant de Mott et le $CaVO_3$, conducteur métallique théoriquement.

Nous avons effectué des simulations par des méthodes ab-initio se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité, en l'occurrence les deux méthodes de calcul : FP-LAPW et les pseudopotentiels quantiques incorporée dans les code Wien2k et VASP respectivement.

Contrairement à d'autres références bibliographiques nous avons trouvé que les deux matériaux étudiés présentent un fort caractère métallique aussi bien que leurs composé $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ pour différentes concentrations $0 < x < 1$.

Mots clefs : Métaux de transition, Oxydes métalliques, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, calcul Ab-initio.

Abstrat :

In this work, we studied two compounds: YVO_3 , a Mott insulator and $CaVO_3$, a metallic conductor in theory.

We performed simulation by ab-initio methods based on the density functional theory DFT, in this case the two methods of calculation: FP-LAPW and abinitio pseudopotentials as embodied in WIEN2k code and VASP code, respectively.

Unlike other references we found that both materials show strong metallic character as well as their compound $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ for different concentrations $0 < x < 1$.

Keywords: Transition metals, Metallic oxides, Density Functional Theory, Ab-initio calculation.

ملخص:

في مُذكرة المَجِيسْتَر هذه قمنا بدراسة مركبين ممثلين في YVO_3 المعروف نظريا بعازل موط أما الثاني فهو $CaVO_3$ فقد وُجِد حسب الدراسات السابقة بأنه ناقل.

باستعمال المُحاكات بطريقة الابينيوسو (الانطلاق من البداية) معتمدين على نظرية دالة الكثافة ، و باستعمال طريقتي الحساب FP-LAPW و pseudo potentiels شبه كموون في الحساب المُندمجة في برنامج Wien2k و برنامج VASP على الترتيب.

على نقيض المصادر المعتمد عليها قد وجدنا من خلال دراستنا ان كلا المادتين تُبديان خاصية معدنية و كذا مُركبهما $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ بمختلف التركيز من اجل $0 < x < 1$ ($x=0,25$; $x=0.50$; $x=0.75$).

كلمات المفتاح: المعادن الانتقائية ، عازل، الأكسيد المعدني ، نظرية دالة الكثافة ، الحساب ابينيوسو (Ab-initio).