



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Physique de la Matière Condensée et des Semiconducteurs

Par :

Mr ABDELLAOUI Ibrahim

Sur le thème

Etude par les méthodes *ab initio* les propriétés structurales électroniques et optiques du VO₂ en vue de ses applications comme matériau intelligent

Soutenue publiquement le 2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Ahmed HOUARI	Professeur, Université A. Belkaid-Tlemcen	Président
Mr. Abdelhafid KELLOU	Professeur, Université des Sciences et Techniques Houari Boumediène-Alger	Examineur
Mr Abdelnour BENZAIK	Professeur, Université D. Liabès-Sidi-Bel Abbès	Examineur
Mr Tarik OUAHRANI	Maître de Conférences A, EPST Tlemcen	Examineur
Mr. Ghouti MERAD	Professeur, Université A. Belkaid-Tlemcen	Directeur de Thèse

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Azzam

Remerciements

Beaucoup des personnes ont contribué directement ou indirectement à m'aider à mener bonne fin ce travail de thèse et je voudrais exprimer mes plus sincères remerciements à tous.

Je remercie tous les membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail. Je tiens à grandement remercier **Pr Ahmed HOUARI**, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse en qualité de présidente.

Mes profonds remerciements sont adressés à Monsieur **Pr Abdelhafid KELLOU**, et **Pr Abdelnour BENZAIK**, d'honorer ce travail par leur évaluation et de leur participation à ce jury de thèse. Je souhaite vivement remercier Monsieur **Tarik OUAHRANI**, Maître de Conférences A, d'avoir examiné ce travail et d'avoir participé au jury.

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 monsieur **G. MERAD**, Professeur à l'Université de Tlemcen. Je lui exprime particulièrement toutes mes reconnaissances pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques et sa constante disponibilité. Merci aux membres du groupe pour l'agréable accueil et l'aide pendant ces ans.

Ce travail n'aurait sans doute jamais été entrepris sans ma très chère mère, mes frères, mes sœurs et toute ma famille, qui m'ont vivement encouragée à poursuivre mes études aux cycles supérieurs et qui m'ont donné leur soutien sans faille. Ils ont toujours cru en moi. Je ne serais pas rendue si loin sans votre présence dans ma vie. La dernière mais non la moindre ; je désire remercier ma chère femme pour leur soutien inconditionnel.

Il est impossible de remercier toutes les personnes qui ont contribué, directement ou indirectement, généralement de façon complètement inconsciente à me faire devenir celle que je suis aujourd'hui, après ces ans. Pour avoir vécu avec moi une période très importante de ma vie, à ces personnes va toute ma reconnaissance, ce qui est bien plus important que ne le serait une liste à l'ordre nécessairement trompeur.

Imagination is more important than knowledge

Albert Einstein.

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées:

TMO	Oxydes de métaux de transition (<i>Transition metal oxides</i>)
MIT	Transition métal-isolant (<i>Metal-insulator transition</i>)
T_t	Température de transition (<i>Transition temperature</i>)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density functional theory</i>)
HF	Hartree-Fock
XC	Echange-corrélation (<i>Exchange-correlation</i>)
LDA	Approximation de la densité locale (<i>Local density approximation</i>)
GGA	Approximation du gradient généralisée (<i>Generalized gradient approximation</i>)
HSE	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
SP	Spin polarise (<i>Spin polarized</i>)
r_c	Rayon de coupure (<i>Cutoff radius</i>)
PP	Pseudo-potentiel (<i>Pseudo-potential</i>)
US	Ultra-doux (<i>Ultra-Soft</i>)
PAW	Pseudo-potentiel et onde augmentée (<i>Projector augmented wave</i>)
PBE	Perdew-Burke-Ernzerh
E_{cut}	Energie de coupure (<i>Cutoff energy</i>)
BZ	Zone de Brillouin (<i>Brillouin zone</i>)
VASP	Vienna <i>ab initio</i> Simulation Package
E_f	Energie de Fermi (<i>Fermi energy</i>)
DOS	Densité d'états (<i>Density of States</i>)
B	Module de compressibilité (<i>Bulk modulus</i>)
BC	Bande de conduction (<i>Conduction band</i>)
BV	Bande de valence (<i>Valence band</i>)

Table des matières

Nomenclature.....	i
Table des matières	ii
Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux	vii
Introduction générale.....	x

❖ Chapitre I : Les vitrages thermochromes

I-1.Introduction.....	2
I-2.Approche scientifique.....	2
I-2.1. Le spectre solaire.....	2
I-2.2. L'interaction 'Lumière matière'.....	4
I-3.Les caractéristiques des vitrages.....	5
I-3.1 Vitrage à faible émissivité.....	5
I.3.2 Vitrages chromogènes.....	6
I-4. Les matériaux intelligents thermochromes.....	7
I-4.1. Définition.....	7
I-4.2. Les revêtements thermochromiques.....	7
I-4.3. Le mécanisme du vitrage thermochromes à base du VO ₂	8
I-5. Les retombés économiques et écologiques.....	10
I-5.1. L'ensoleillement.....	10
I-5.2. Les verres.....	11
I-5.3. Le Vanadium (matière première).....	12
I.6. Conclusion.....	13
I.7. Références.....	14

❖ Chapitre II : Le Dioxyde du Vanadium

II-1. La transition métal-isolant du VO ₂	15
II-1.1. Le VO ₂ : débat scientifique.....	15
II-2. L'activation de MIT.....	16
II-3. La transition de phase structurale.....	17
II-3.1. La phase Rutile.....	18
II-3.2. La phase Monoclinique.....	18
II-3.3. Le mécanisme de distorsion de phase (R→M ₁).....	19
II-4. Les bandes énergétiques du VO ₂	20
II-5. La résistivité électronique et la transmission optique.....	21
II-6. Les applications du VO ₂	23
II-7. Problématique	24
II-8. Le dopage du VO ₂	25
II-9. Le codopage du VO ₂	27
II.10. Conclusion.....	28
II.11. Références.....	29

❖ Chapitre III : Aperçu sur le cadre théorique

III-1. Introduction.....	34
III-2. L'équation à plusieurs corps.....	34
III-3. L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique.....	36
III-4. Approximation de Hartree.....	37
III-5. Approximation de Hartree-Fock.....	37
III-6. La Théorème de la Fonctionnelle de la Densité.....	39
III-6.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	39
III-6.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	39
III-6.1.b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	41
III-6.2. Les équations de Kohn et Sham.....	43
III-6.2.1. Transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif	44
III-6.2.2. Formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitalaire.....	45
III-7. Fonctionnelle d'échange et corrélation (XC)).....	47
III-7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	48
III-7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	49
III-7.3. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin.....	49
III-7.2. L'approximation GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerh).....	50
III-8. Le théorème de Bloch et base ondes planes.....	50
III-8.1. Les pseudo-potentiels	51
III-8.2.1. Introduction.....	51
III-8.2.2. Fondements	52
III-8.2.3. Exemple de pseudo-potentiels	53
III-8.2.3.a. Pseudo-potentiel à norme conservée	53
III-8.2.3.b. Pseudo-potentiels de Vanderbilt (USPP).....	54
III-8.2.3.c. Le formalisme PAW	56
III-9. Les fonctionnelles hybrides	57
III-9.1. La fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06).....	57
III-10. Les propriétés optiques.....	58
III-10.1. Constante diélectrique statique.....	59
III-10.2. La transition directe Inter-bande.....	59
III-10.3. La transition indirecte Inter-bande.....	60
III.11. Vienna <i>Ab initio</i> Simulation Package (VASP)	60
III.12. Conclusion	61
III.13. Références.....	62

❖ Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Etude de dioxyde du vanadium	66
IV.1.1. Détails de calcul.....	66
IV.1.2. Propriétés structurales.....	67
IV.1.3. Propriétés électroniques.....	69
IV.1.4. Propriétés optiques	70
IV.2. Etude du dopage du M_1 -VO ₂	71
IV.2.1. Propriétés structurales.....	71
IV.2.2. Stabilité énergétique.....	72
IV.2.3. Propriétés électroniques.....	74

IV.2.3.1. dopage au Mg.....	75
IV.2.3.2. dopage au F.....	76
IV.2.3.3. co-dopage au Mg\F.....	77
IV.2.4. Propriétés optiques.....	78
IV. 3. Conclusion.....	80
IV.4. Références.....	81
Conclusion générale.....	83
Annexe.....	86

Table des figures

- I.1.** La répartition énergétique des différentes longueurs d'ondes du spectre solaire.....4
- I.2.** Classement de différents types de vitrages en fonction de leur efficacité dans la réduction des besoins de rafraîchissement et d'éclairage.....6
- I.3.** La transition métal-isolant en fonction de la température de transition dans différents oxydes métalliques.....8
- I.4.** Le mécanisme de vitrage thermochrome où le contrôle solaire s'ajuste automatiquement en fonction de la saison.....9
- I.5.** Mesures de transmittance en fonction de la longueur d'onde à basses et hautes températures d'un film mince de VO₂ déposé par sol-gel.....9
- I.6.** Carte du monde de l'ensoleillement moyen annuel11
- I.7.** Le vitrage de contrôle solaire intelligent réduit la consommation de climatisation dans les bâtiments et les véhicules, permettant de plus grandes surfaces vitrées.....12
- I.8.** La répartition de la production mondiale du vanadium.....12
-
- II.1.** Mesure de la conductivité en fonction de l'inverse de température pour différents oxydes de métaux de transition.....16
- II.2.** Comparaison entre la densité d'états théorique et expérimentale de VO₂: la phase métallique R en rouge et la phase semi-conductrice M₁ en bleu.....17
- II.3.** Illustration des différents modes de déclenchement de la transition MIT du VO₂ par activation: (a) thermique, (b) électrique, (c) optique et (d) mécanique.....18
- II.4.** (a) La phase haute température de type Rutile (b) la phase basse température de type Monoclinique.....19
- II.5.** Schéma de l'interrelation entre la phase Rutile et la phase Monoclinique du VO₂.....21
- II.6.** Les bandes énergétiques du : (a) R-VO₂, (b) M₁-VO₂.....22
- II.7.** La variation de la résistivité en fonction de la température pour un film mince de VO₂.....23
- II.8.** La transmission optique (a) : en fonction de la température et (b) : en fonction des différentes longueurs d'ondes d'un film mince de VO₂.....24
- II.9.** les courbes d'hystérésis de la transmission IR à 2,5µm en fonction de la température pour des films minces de VO₂ avec différentes proportions de tungstène; 0.3%, (b) 0.6%, (c) 0.9%.....27
- II.10.** Le coefficient d'adsorption des couches minces du VO₂ dopé au Mg(a): expérimental (b): théorique.....28

II.11.	La variation de T_i en fonction de concentration des dopants W\F dans les couches minces du VO_2	29
III.1.	Résolution auto-cohérente du système d'équations de Schrödinger à un corps.....	50
III.2.	Représentation du remplacement d'une fonction d'onde exacte $\psi(r)$ tous électrons et du potentiel associé $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\phi(r)$ et un pseudopotential $V^{\text{pseudo}}(r)$	58
III.3.	La transition de band directe.....	64
III.4.	La transition de bande indirecte.....	65
IV.2.	La variation de l'énergie totale en fonction du volume est calculée en utilisant (a) GGA-PBE (b) HSE06.....	71
IV.3.	Densités d'états totales et partielles du R- et M_I - VO_2 obtenues par (a) GGA-PBE et (b) HSE06.....	73
IV.4.	La fonction diélectrique avec ses deux parties; (a) réel $\epsilon_1(\omega)$, (b) imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, (c) Le coefficient de réflexion (R), (d) indice de réfraction (n), (e) coefficient d'absorption (α) et (f) spectre de perte d'énergie ($L(\omega)$) dans le spectre visible.....	74
IV.5.	Supercellules de: (a) $\text{V}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{0.875}\text{F}_{0.125}$, (b) $\text{V}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{0.937}\text{F}_{0.0625}$, (c) $\text{V}_{0.937}\text{Mg}_{0.0625}\text{O}_{0.968}\text{F}_{0.0312}$ (V : sphères rouges, O : sphères bleues, Mg : sphères jaunes, F : sphères vertes).....	76
IV.6.	Densités d'états totales et partielles du M_I - VO_2 : (a) pur, (b) dopé au Mg, (c) dopé au F et (d) codopé au Mg\F.....	79
IV.7.	Densités d'états totales et partielles du $\text{V}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	81
IV.8.	Densités d'états totales et partielles du $\text{VO}_{2-\gamma}\text{F}_\gamma$	82
IV.9.	Densités d'états totales et partielles du $\text{V}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{2-\gamma}\text{F}_\gamma$	83
IV.10.	Les coefficients d'absorption spectrale sont calculés sous irradiation de la lumière visible pour le M_I - VO_2 dopé au Mg, F et codopé au Mg\F.....	84

Liste des tableaux

- IV.1.** Positions atomiques de Wyckoff de la structure $M_1\text{-VO}_2$70
- IV.2.** Positions atomiques de Wyckoff de la structure $R\text{-VO}_2$70
- IV.3.** Paramètres de maille, le module de compression B et sa dérivée B' du VO_272
- IV.4.** Paramètres de maille, et le volume cellulaire des systèmes dopés au (Mg, F) et codopés au Mg\F du $M_1\text{-VO}_2$ calculés par la fonctionnelle HSE06.....75
- IV. 5.** Enthalpies de formation obtenues par la fonctionnelle HSE06 du $M_1\text{-VO}_2$ pur, dopé au (Mg, F) et codopé au Mg\F.....78
- IV. 6.** Les distances interatomiques V-V, l'énergie de gap et l'énergie de fermi du VO_2 dans le cas pur, dopé au (Mg, F) et codopé au Mg\F.....80

Les ressources énergétiques épuisables et le réchauffement climatique par son ampleur et sa complexité, posent plusieurs questions sur l'avenir de notre planète. Atteindre un équilibre durable entre la consommation d'énergie pour les besoins de notre société en ce qui concerne le confort d'habitation et la protection de notre environnement, représente un challenge important et difficile de la communauté scientifique. Dans cette optique, la recherche et le développement de matériaux intelligents sont envisagés pour générer, transformer, stocker et économiser l'énergie de façons plus efficace. L'intelligence consiste en la capacité des matériaux à une réaction adaptée, et souvent réversible sous l'influence de paramètres extérieurs tels que la température, l'environnement chimique, les forces physiques ainsi que les champs électriques et magnétiques.

Les revêtements thermochromes pour vitrage intelligent à base des oxydes de métaux de transition ayant une capacité de changement de phase exceptionnelle, font partie des matériaux dits «chromogène» les plus prometteurs. La particularité de ce type de verres est de changer de propriétés optiques (réflectivité, absorptivité et transmittivité) en fonction de la température, ce qui peut s'avérer très pratique pour des applications éco-énergétiques. Un autre champ d'application est investi ; où le développement de vitres intelligentes avec adaptation automatique de transmission et de réflexion dans un large domaine spectral. Ceci explore de nouvelles voies permettant non seulement de limiter le gaspillage de l'énergie, mais aussi de créer de l'énergie renouvelable, ce qui contribue à supprimer le gaz néfaste (CO_2) à notre environnement.

Au passage d'une température de transition $T_t=68^\circ\text{C}$, le dioxyde du vanadium subit une transition de phase réversible métal-isolant (MIT) du première ordre, qui s'effectue dans un laps de temps très court (nanoseconde). Lorsque celui-ci se présente sous la forme de films minces. On observe, une évolution structurale depuis une phase monoclinique semi-conductrice à basse température vers une phase quadratique métallique à haute température dont la transmission infrarouge passe de 70% (fortement émissif) à 30% (peu émissif), alors que la transmission visible est restée autour de 43%. Toutefois, ces changements thermochromes avec la T_t proche de l'ambiante font du VO_2 un matériau de choix pour le contrôle intelligent de transfert thermique et le confort visuel de bâtiments

Pour l'application de ce matériau intelligent, le challenge résidait dans le fait de contrôler cette dépendance des propriétés du matériau aux paramètres extérieurs comme la T_t inapplicable dans la vie courante. Alors qu'il faut faire face à quelques propriétés thermochrome indésirables telles que la faible visibilité ainsi que la capacité de modulation

d'énergie solaire et la couleur jaune inappréciable. Le dopage (co-dopage) de couches minces du VO₂ est l'une des solutions proposées et qui a fait l'objet de très nombreuses études scientifiques. Il est bien connu que dans les oxydes et les semi-conducteurs, les propriétés électroniques et optiques sont très fortement influencées par les impuretés et les défauts cristallins. L'importance des défauts pour ces propriétés provient du fait que les défauts induisent de nouveaux états électroniques dans le gap. Ces états de défaut sont soit un facteur de stabilité (où dés) de la phase semi-conductrice. Autrement-dit, ils ont un grand effet sur la variation de la température de transition métal-isolant.

Plusieurs dopants ont été testés tels que le W, Mo, Nb, Ta, Or et Ti. Ces éléments ont l'avantage de diminuer la température de transition, mais ils élargissent l'hystérésis et surtout ils diminuent l'amplitude de la variation de transmission optique. Contrairement, le Mg et F [1-5] sont les premiers dopants à répondre simultanément aux exigences d'une phase de T_i réduite, une couleur diluée et d'excellentes propriétés thermochromes. Ces résultats sont prometteurs, mais insuffisants pour une intégration directe de ce composé dans les vitres. C'est pour cette raison que les recherches sont orientées vers le codopage.

Le codopage de type métal-métal tels que W\Ti, W\Mo, W\Zr et Ta\Ti a apporté une amélioration sur la T_i, tandis qu'il a dégradé les propriétés optiques. De plus, avec l'augmentation de la concentration des dopants, il a détérioré le comportement de commutation de la MIT, ceci revient à l'utilisation de deux types d'atomes dopants pour un effet qui pourrait également être induit par un seul type d'atomes.

Le travail proposé dans ce manuscrit est un travail prédictif basé sur celui de W. Burckhardt *et al* [6] qui ont synthétisé un codopage de type métal-nonmétal de films de VO₂ avec du W et du F. les résultats ont montré une dégradation des propriétés optiques due aux contraintes induites par le W. A cet effet, nous avons choisi de remplacer le W par le Mg, et on s'est intéressé à étudier par les méthodes *ab initio* de l'effet de dopage au (Mg et F) et le codopage au Mg\F sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du VO₂.

La transition métal-isolant, ce phénomène induit par des corrélations électroniques présente un grand intérêt d'un point de vue fondamental. L'émergence de méthodes de calcul telle que les fonctionnelles hybrides qui montrent leurs perfections dans la description des propriétés électroniques de ce type de système par rapport aux méthodes standard de la DFT (LDA et GGA) [7], ceci tient au fait que les fonctionnelles hybrides remplacent la fonctionnelle d'échange associée à la LDA (GGA) par une expression d'échange exacte de Hartree-Fock [8].

Beaucoup d'informations sur l'absorption d'un système peuvent être observées près du gap. Ainsi, la détermination du gap d'un semi-conducteur est cruciale pour le calcul des coefficients d'absorption. Le choix d'utiliser la fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [9,10] dans cette étude est motivé par les travaux de V. Eyert [11] qui a donné une bonne estimation de l'énergie de gap du VO₂.

La présentation de ce travail va s'articuler autour de plusieurs chapitres.

Le premier chapitre a pour objectif la mise en contexte de l'efficacité économique et écologique du vitrage intelligent dans le bâtiment et l'automobile. Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des caractéristiques physiques et les applications du VO₂. Un état de l'art du VO₂ dopé aux différents métaux de transition et spécialement le tungstène, magnésium et Fluor sont présentés d'un point de vue expérimental et théorique. Le troisième chapitre est consacré aux méthodes *ab initio* ayant permis l'étude du VO₂ dans le cas pur et dopé. La fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) utilisé dans cette thèse sera décrit. Le quatrième chapitre fait l'objet de la présentation des résultats obtenus et des interprétations. Plus particulièrement, la présentation de l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des trois systèmes V_{1-x}Mg_xO₂, VO_{2-y}F_y et V_{1-x}Mg_xO_{2-y}F_y. Une conclusion générale vient clôturer le manuscrit avec un récapitulatif des principaux résultats obtenus.

Références

- [1] L. Dai, S. Chen, J. Liu, Y. Gao, J. Zhou, Z. Chen, C. Cao, H. Luo, M. Kanehira, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 11723-11729.
- [2] S.-Y. Li, N.R. Mlyuka, D. Primetzhofer, A. Hallén, G. Possnert, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Applied Physics Letters*, 103 (2013)161907.
- [3] S. Hu, S.-Y. Li, R. Ahuja, C.G. Granqvist, K. Hermansson, G.A. Niklasson, R.H. Scheicher, *Applied Physics Letters*, 101 (2012) 201902.
- [4] S. Chen, L. Dai, J. Liu, Y. Gao, X. Liu, Z. Chen, J. Zhou, C. Cao, P. Han, H. Luo, M. Kanahira, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 17537-17543.
- [5] N.R. Mlyuka, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Applied Physics Letters*, 95 (2009)171909
- [6] W. Burkhardt, T. Christmann, S. Franke, W. Kriegseis, D. Meister, B.K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, *Thin Solid Films*, 402 (2002) 226-231.
- [8] Eyert, V. *Ann. Phys. (Leipzig)* 11(9), (2002) 650.
- [7] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24** (1928), 89, 111, 426.
- [9] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 8207-8215.
- [10] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 124 (2006) 219906.
- [11] V. Eyert, *Physical Review Letters*, 107 (2011) 016401.

Chapitre I

Les vitrages thermochromes

PLAN DU CHAPITRE I

I-1. Introduction.....	2
I-2. Approche scientifique.....	2
I-2.1. Le spectre solaire.....	2
I-2.2. L'interaction 'Lumière matière'.....	4
I-3. Les caractéristiques des vitrages.....	5
I-3.1 Vitrage à faible émissivité.....	5
I-3.2 Vitrages chromogènes.....	6
I-4. Les matériaux intelligents thermochromes.....	7
I-4.1. Définition.....	7
I-4.2. Les revêtements thermochromiques.....	7
I-4.3. Le mécanisme du vitrage thermochromes à base du VO ₂	8
I-5. Les retombés économiques et écologiques.....	10
I-5.1. L'ensoleillement.....	10
I-5.2. Les verres.....	11
I-5.3. Le Vanadium (matière première).....	12
I-6. Conclusion.....	13
I-7. Références.....	14

I-1. Introduction

L'Agence Internationale de l'Énergie prévoit que la demande énergétique des vingt-cinq prochaines années nécessitera une production égale à celle des cent cinquante années d'exploitation des combustibles fossiles [1]. Mais les ressources ne sont pas inépuisables sachant que ces dernières sont formées par une succession de mécanismes biologiques et géologiques qui mettent des millions d'années à s'accomplir, ces ressources ne sont donc pas renouvelables à une échelle de temps humaine. Les stocks des énergies fossiles (pétrole, gaz, uranium, charbon,...) diminuent de plus en plus vite. A très court terme, si nous ne changeons pas nos modes de consommation, la demande d'énergies traditionnelles va dépasser largement la capacité de production et va compromettre le fragile équilibre écologique de notre planète. Il faut croire cependant que l'économie d'énergies et les énergies renouvelables (solaire, éolienne, hydraulique,...) peuvent répondre à nos besoins.

De nombreux groupes de recherche académiques proposent de nouveaux dispositifs innovants dans le sens d'une performance énergétique optimale. Une performance énergétique de nos logements et de nos automobiles qui passera nécessairement par une meilleure maîtrise de notre consommation en matière de chauffage, de ventilation, de climatisation ou d'éclairage. Dans ce cadre, les vitrages chromogènes qui sont des vitrages capables de réguler ou de créer de l'énergie, s'imposent comme un élément incontournable pour des futures constructions à énergie positive souhaitées par les scientifiques et les innovateurs industriels. Ils peuvent être dotés de propriétés photométriques variables et commandables. Il en est de même pour les verres photochromes, électrochromes et thermochromes [2].

I-2. Approche scientifique

I-2.1. Le spectre solaire

Le rayonnement thermique d'un corps solide est constitué d'un spectre continu de longueurs d'ondes. Le pouvoir émissif total du corps noir est obtenu par intégration sur la totalité du spectre [3]:

$$I(T_t) = \int_0^{\infty} I(\lambda, T_t) d\lambda \quad (I.1)$$

L'équation de Planck donne la répartition spectrale à la température T :

$$I(\lambda, T_t) = \frac{8\pi hc_0}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc_0}{\lambda k_B T_t}\right) - 1} \quad (I.2)$$

où c_0 , h , k_B , λ , T_t réfèrent à la vitesse de la lumière, constante de Plank, la constante de Boltzmann, la longueur d'onde et la température du corps noir rayonnant, respectivement. La loi de Planck pour différentes températures est présentée sur la figure I.1.

En intégrant l'expression (I.2) sur la longueur d'onde et l'angle solide sur une demi-sphère, nous obtenons la loi de Stefan-Boltzmann, qui donne la puissance rayonnée par unité de surface de corps noir I_{int} :

$$I_{int} = \sigma_{SB} T_t^4 \quad (I.3)$$

où $\sigma_{SB} = 5,6705 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$.

La loi de déplacement de Wien, indique la relation entre la longueur d'onde où le maximum d'énergie rayonnée λ_{max} et la température du corps noir rayonnant T_t :

$$\lambda_{max} T_t = C_{Wien} \quad (I.4)$$

Où $C_{Wien} = 2.8978 \times 10^{-3} \text{ m K}$.

La loi de Stefan-Boltzmann et la loi de déplacement de Wien nous permettent d'estimer qualitativement la croissance de l'émission de lumière en fonction de la température et ceci pour n'importe qu'elle longueur d'onde. Et la hauteur du pic d'énergie correspond à la valeur maximale de la longueur d'onde (λ_{max}).

Avec sa température d'émission de 5 500°C, le soleil rayonne la plus grande partie de son énergie dans les hautes fréquences (courtes longueurs d'ondes). La lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 400nm et 800nm) représente 46 % de l'énergie totale émise par le soleil. 49 % du rayonnement énergétique émis par le soleil se situe au-delà du rouge visible, dans l'infrarouge. C'est ce rayonnement que nous ressentons comme une onde de chaleur. Le reste du rayonnement solaire, l'ultraviolet, représente l'ensemble des radiations de longueur d'onde inférieure à celle de l'extrémité violette du spectre visible. Les molécules d'air, la vapeur d'eau, le gaz carbonique et l'ozone de l'atmosphère absorbent 10 à 15 % du rayonnement solaire. Le reste du rayonnement atteint directement la surface terrestre.

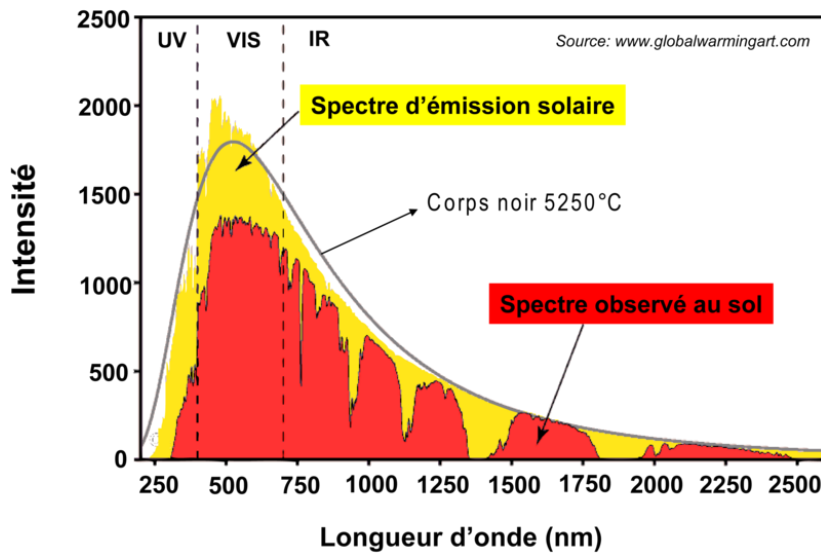


Figure I.1 : La répartition énergétique des différentes longueurs d'ondes du spectre solaire [4].

I-2.2. L'interaction ' Lumière-matière'

Lorsqu'il est placé dans un faisceau lumineux incident, un matériau peut répondre à trois voies, il peut transmettre, réfléchir ou absorber l'énergie électromagnétique. Ces procédés doivent obéir à la loi de conservation de l'énergie à chaque longueur d'onde [3]:

$$T(\lambda) + R(\lambda) + A(\lambda) = 1 \quad (\text{I.5})$$

où λ est la longueur d'onde et $T(\lambda)$, $R(\lambda)$, $A(\lambda)$ faisant référence à la longueur d'onde dépendante de la transmission, la réflexion, et de l'absorbance, respectivement. Une partie de l'énergie absorbée va chauffer le matériau qui donnera lieu à une émittance. La loi de Kirchhoff détermine la conservation de l'énergie par:

$$A(\lambda) = \varepsilon_{\text{therm}}(\lambda) \quad (\text{I.6})$$

où $\varepsilon_{\text{therm}}(\lambda)$ est la longueur d'onde dépendante de l'émission thermique, qui est définie comme la fraction du rayonnement du corps noir libéré à une certaine température et la longueur d'onde. Le total d'émittance hémisphérique E_{therm} dépendant de la température par unité de surface est donnée par:

$$E_{\text{therm}}(T_t) = \int_0^{\infty} A(\lambda) I(\lambda, T_t) d\lambda / I_{\text{int}} \quad (\text{I.7})$$

I-3. Les caractéristiques des vitrages

Les fenêtres possèdent les trois caractéristiques de base [5]:

- Le coefficient de transmission thermique surfacique, utile en partie centrale du vitrage. Ce coefficient exprime la capacité d'une fenêtre à conserver la température intérieure, plus le coefficient est faible plus la fenêtre est isolante. Il dépend de l'émissivité des verres, de l'épaisseur des composants verriers et de l'épaisseur et de la nature de la lame de gaz.
- Le facteur de transmission énergétique solaire (facteur solaire) : est le rapport entre la quantité de rayonnement énergétique émis par le soleil et la quantité de ce rayonnement solaire qui passe à travers le vitrage. Valeur sans unité comprise entre 0 et 1. Le rayonnement énergétique comprend tout le spectre solaire parvenant au sol, des ultraviolets aux infrarouges. Le facteur solaire se traduit concrètement par le phénomène d'effet de serre, bienvenu en hiver, et indésirable en été.
- Le facteur de transmission lumineuse passant à travers le vitrage est le rapport entre la quantité de rayonnement lumineux émis par le soleil et la quantité de ce rayonnement lumineux qui passe à travers le vitrage. Sa valeur sans unité est comprise entre 0 et 1. Le rayonnement lumineux comprend le spectre lumineux du soleil parvenant au sol visible à l'œil nu. Il est souhaitable d'avoir la transmission lumineuse la plus élevée possible à l'intérieur des locaux.

I-3.1. Vitrage à faible émissivité

Le verre à faible émissivité est de plus en plus répandu, et est quasiment obligatoire sur une fenêtre double vitrage thermique de bonne qualité [5]. Il permet de diminuer le transfert de chaleur du rayonnement à travers le vitrage. Par une conception soignée du profilé de la structure, et la lame de gaz, on diminue effectivement les pertes par conduction. Ce rayonnement s'effectue facilement entre les deux surfaces parallèles et identiques d'une vitre. Pour le réduire, on va donc modifier l'une de ces surfaces par dépôt d'une fine couche d'oxydes métalliques. Plus simplement, une partie de la chaleur va s'échapper par le biais du rayonnement à travers une vitre. La couche à faible émissivité va réfléchir une grande partie de ce rayonnement vers l'intérieur, et augmenter la conservation de la chaleur. Une définition idéalisée donne [3]:

$$\text{Faible-E} \quad \begin{cases} T(\lambda) = 1 & \text{pour } 0.7 < \lambda < 3 \mu\text{m} \\ R(\lambda) = 1 & \text{pour } 3 < \lambda < 50 \mu\text{m} \end{cases}$$

$$\text{Control solaire} \begin{cases} T(\lambda) = 1 & \text{pour } 0.4 < \lambda < 0.7 \text{ } \mu\text{m} \\ R(\lambda) = 1 & \text{pour } 0.7 < \lambda < 50 \text{ } \mu\text{m} \end{cases}$$

I.3.2. Vitrages chromogènes

Le vitrage chromogène est composé de deux verres entre lesquels est placé un film dont les deux faces sont recouvertes d'une couche métallique parfaitement transparente conductrice d'électricité [2]. Ce type de vitrage permet de changer de propriétés radiatives en fonction de stimuli extérieurs (température, pression, champ électromagnétique..). La figure I.2 représente schématiquement les performances des trois principaux dispositifs chromogènes au regard de la réduction des besoins de rafraîchissement et d'éclairage, et ceci comparé à des verres aux propriétés radiatives constantes. Les dispositifs les plus performants en termes de réduction des besoins de rafraîchissement sont les verres électrochromes et thermochromes. Les verres photochromes sont les moins performants, ils apparaissent même moins performants que des verres réfléchissants [6].

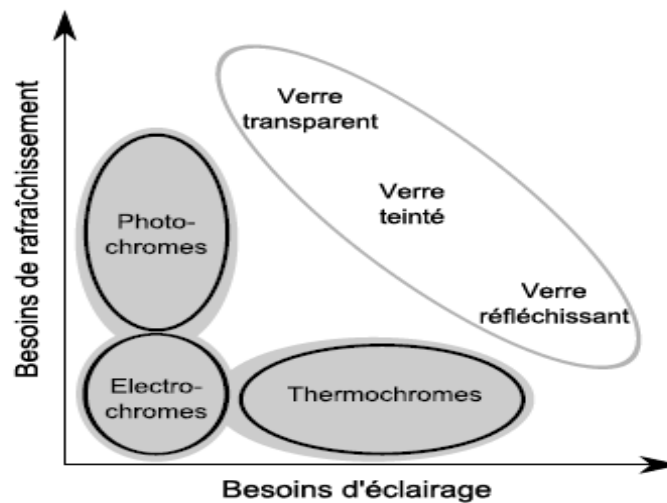


Figure I.2 : Classement de différents types de vitrages en fonction de leur efficacité dans la réduction des besoins de rafraîchissement et d'éclairage [7].

I-4. Les matériaux intelligents thermochromes

I-4.1. Définition

Les matériaux intelligents ont des capacités intrinsèques et extrinsèques leurs permettant de répondre aux changements qui se produisent dans l'environnement. Les changements peuvent venir de l'intérieur ou de l'extérieur. Par exemple les variations de température, les contraintes mécaniques ou encore les champs électriques ou magnétiques. Les matériaux intelligents sont capables de modifier leurs formes, leurs connectivités, leurs

viscoélasticités ainsi que leurs couleurs. Leurs propriétés physiques doivent satisfaire à des critères bien précis afin d'atteindre un objectif particulier pour une application donnée [8,9].

Ces matériaux peuvent être regroupés en plusieurs classes : piézoélectriques, électrostrictifs, magnétostrictifs, alliages à mémoires de forme, fibres optiques et matériaux à fonctions ajoutées comme capteurs, catalyseurs et textiles. Certains oxydes de métaux de transition ayant une capacité de changement de phase exceptionnelle, font partie des matériaux dit « thermochrome ». Un matériau thermochrome par définition, est un matériau dont les propriétés optiques changent en fonction de la température et ceci de façon réversible ou quasi réversible [10]. Un avantage non négligeable pour cette transition, est le fait qu'elle se passe dans un laps de temps très court (nanoseconde) [11]. Le changement de phase induit des changements significatifs des propriétés électriques et optiques, et c'est exactement ce qui a attiré l'attention du monde scientifique.

I-4.2. Les revêtements thermochromiques

Les revêtements sont généralement basés sur des oxydes conducteurs transparents (TCO) tels que l'oxyde d'indium dopé à l'étain (connu sous le nom ITO ou oxyde d'indium-étain et notée $\text{In}_2\text{O}_3: \text{Sn}$), l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO, $\text{SnO}_2: \text{F}$), l'oxyde de zinc dopé au aluminium (AZO, $\text{ZnO}_2: \text{Al}$) ou des structures sandwich à plusieurs couches comprenant des couches diélectriques et des couches minces de métaux nobles [2].

Les matériaux thermochromes sensibles à une température ambiante trouvent des applications comme revêtements dans le domaine industriel. Dans la vie courante, il y a beaucoup moins d'exemples concernant les matériaux inorganiques par rapport aux matériaux organiques. La Figure I.3 présente les températures de transitions (T_t) qui sont plutôt élevées pour des applications éco-énergétiques.

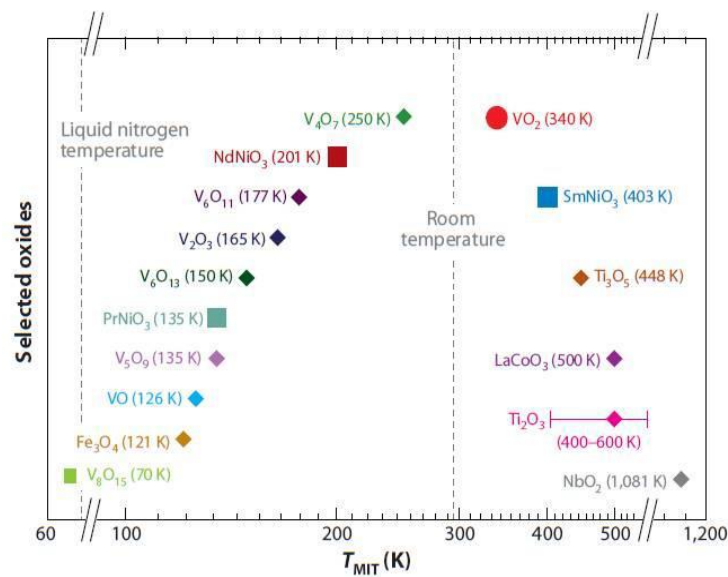


Figure I.3 : La transition métal-isolant en fonction de la température de transition dans différents oxydes métalliques [13].

Grâce à sa température proche de la température ambiante et son passage réversible d'un état transparent vers un état plutôt sombre ou réfléchissant au-dessus d'une température de transition $T_t = 340K$, le VO_2 a été abondamment étudié au cours des dernières années.

I-4.3. Le mécanisme du vitrage thermochrome à base du VO_2

Des chercheurs américains ont mis au point un nouveau système qui retient la chaleur à l'intérieur en cas de froid et la renvoie à l'extérieur par temps chaud (Figure I.4) [15].

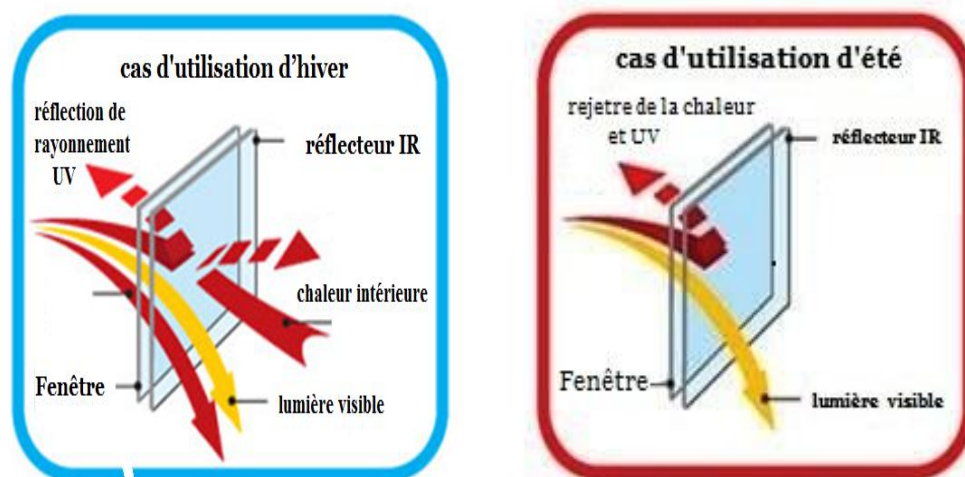


Figure I.4 : Le mécanisme de vitrage thermochrome où le contrôle solaire s'ajuste automatiquement en fonction de la saison.

Sarbajit Banerjee [16] chercheur à l'université de Buffalo est parmi les premiers à avoir songé à faire des fenêtres un instrument pour limiter les déperditions d'énergies d'un logement, et parvenir à réguler la température intérieure d'un appartement, sans avoir recours à l'électronique. Le chercheur américain a eu l'idée de recouvrir le verre d'une couche du dioxyde de vanadium (réflecteur Infrarouge). La figure I.5 présente la variation de la transmittance de revêtements du dioxyde de vanadium en fonction de la température.

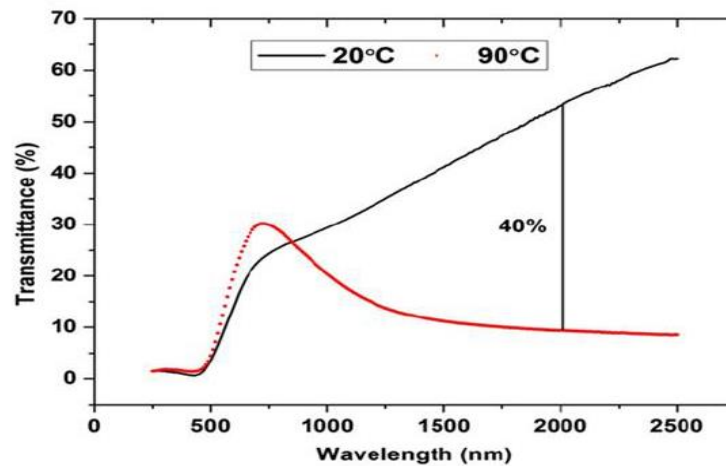


Figure I.5 : Mesures de transmittance en fonction de la longueur d'onde à basses et hautes températures d'un film mince de VO₂ déposé par sol-gel [14].

À basse température $T < T_t = 68^\circ\text{C}$ (température de transition), la transmission dans l'infrarouge IR est de 80% (état semi-conducteur). À haute température $T > T_t$, elle est près de 0% (état métallique) de même la réflectivité augmente substantiellement à l'état métallique. Alors que pour la transmission dans le visible, la transition de phase n'affecte globalement pas les propriétés optiques du matériau.

Les nouvelles fenêtres de Sarbajit Banerjee ne sont pas conçues pour générer de l'énergie. Un travail complémentaire a été réalisé par des chercheurs de l'Université de Shanghai et de l'Académie des Sciences chinois [18], qui ont eu l'idée de développer un concept de fenêtre intelligente pour générer et économiser simultanément de l'énergie. Ce nouveau concept repose sur l'utilisation dans un vitrage d'un film incluant des particules d'oxyde de vanadium (VO₂), pris en sandwich entre deux plaques de polycarbonate. Ce dispositif peut réguler la chaleur solaire et générer de l'électricité à l'aide de cellules solaires positionnées autour de la vitre. On espère ainsi réduire les coûts d'énergie pour le chauffage, la climatisation et l'éclairage des bâtiments.

I-5. Les retombées économiques et écologiques

I-5.1. L'ensoleillement

Les zones géographiques situées en Afrique, en Californie ou encore en Arabie Saoudite sont plus ensoleillées que celles en Finlande ou au Groenland. L'Algérie comme l'Afrique du sud par exemple dispose d'un des gisements solaire les plus élevés au monde (Figure I.6). La durée d'insolation sur la quasi-totalité du territoire dépasse les 2000 heures annuellement et peut atteindre les 3900 heures au Sahara. L'énergie reçue quotidiennement sur une surface horizontale de 1m^2 est de l'ordre de 5 KWh sur la majeure partie, soit près de $1700\text{KWh}/\text{m}^2/\text{an}$ au littoral et $2263\text{ kwh}/\text{m}^2/\text{an}$ au Sahara. Le Soleil nous apporte annuellement environ $2\,000\text{ KWh}/\text{m}^2$ au sol, l'équivalent énergétique de 200 litres de mazout par m^2 . Il est à noter que la quantité d'énergie solaire reçue en un lieu est inégalement répartie au fil des saisons. Elle varie suivant le jour et l'heure considérés, et est influencée par les conditions météorologiques et le niveau de pollution de l'air [19,20].

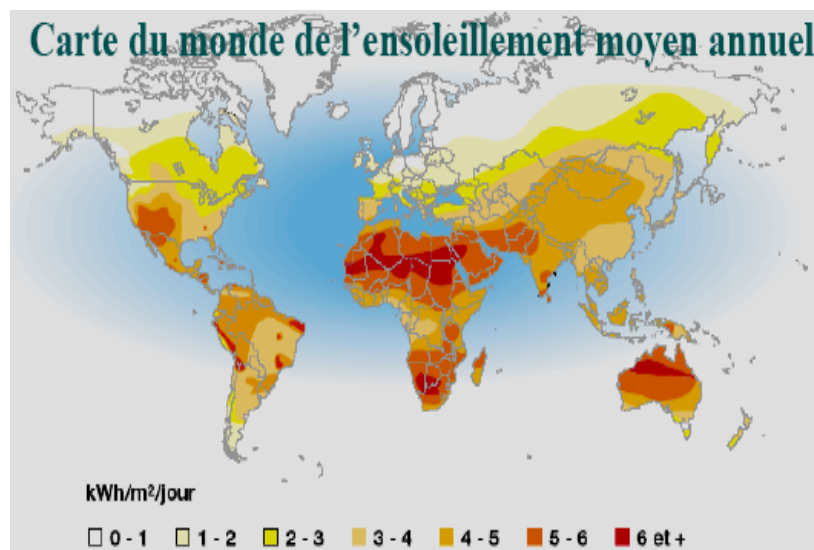


Figure I.6 : Carte du monde de l'ensoleillement moyen annuel [21].

I-5.2. Les verres

Le marché mondial du verre plat en 2007 était d'environ 49 millions de tonnes. Pour les produits de base, cela représente environ 29 milliards \$. De ce total, 70 % sont utilisés pour les fenêtres des bâtiments, 10 % pour les automobiles et les 20 % restantes pour d'autres applications [22]. Les nouvelles technologies quant à elles, représentent aussi une importante source de richesse car, si nous utilisons des vitrages de contrôle solaire dans les nouveaux

bâtiments munis d'air conditionné et si nous remplaçons tous les vitrages classiques dans les bâtiments existants équipés d'air conditionné par des vitrages de contrôle solaire à l'horizon 2020, nous pouvons économiser annuellement près de 2500 TJ, soit près 700 GWh dans un pays comme la Belgique [23], ce qui correspond à une baisse des émissions de CO₂ d'environ 140 mille tonnes. Selon une étude détaillée réalisée en 2005 [24], la fabrication d'1m² de double vitrage à haut rendement émettait à l'époque 25kg de CO₂ (cette quantité a depuis été réduite grâce à l'amélioration continue des techniques de production). Le remplacement d'1m² de simple vitrage par du double vitrage à haut rendement permet quant à lui d'économiser quelques 91Kg de CO₂ par an.



Figure I.7 : *Le vitrage de contrôle solaire intelligent réduit la consommation de climatisation dans les bâtiments et les véhicules, permettant de plus grandes surfaces vitrées.*

I-5.3. Vanadium (matière première)

Le vanadium provient de minerais et de dérivés du pétrole ou de la houille (sources naturelles du vanadium) ou de déchets ou de produits usinés (sources d'origine anthropique). La plus grande partie de la production du vanadium est destinée à la réalisation des alliages de métaux. Les pays producteurs étant essentiellement la Chine, la Russie, les Etats Unis d'Amérique et l'Afrique du sud. Pour les pays pétroliers tel que l'Algérie, la concentration potentielle du vanadium dans le pétrole peut atteindre 600-700 mg/Kg.

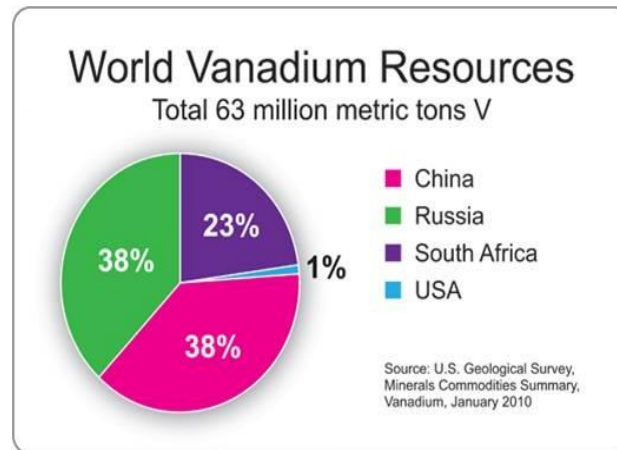


Figure I.8 : *La répartition de la production mondiale du vanadium.*

I.6. Conclusion

Le vitrage thermochromique intelligent constitue plus que jamais un enjeu central dans l'économie énergétique des villes de demain. Dans ce cadre, le VO₂ qui subit une transition Métal-Isolant, à une température de 68°C, accompagnée par un passage réversible d'un état transparent à un état sombre ou réfléchissant pourra s'avérer d'avantage intéressant sous forme des couches minces qui viendront recouvrir une vitre. À basse température, ces vitres revêtue laissent passer suffisamment de chaleur et de lumière issue du soleil et à haute température, les rayons solaires infrarouges seront réfléchis afin de rafraichir les habitations.

I.7. Références

- [1] International Energy Agency © OCDE/AIE, 2014.
- [2] Catherine Baltus, Jean-Marie Hauglustaine, LEAMA, Département d'Architecture et D'Urbanisme, Université de Liège, 2003.
- [3] Shuyi Li, Computational and Experimental Studies, ACTA Universitatis Upsaliensis Uppsala, 2013.
- [4] <http://hubert.roussel.pagespersoorange.fr/photologielivre/chapitre2/rayondecouvert/compositionray.html>.
- [5] Glas Trösch Holding AG, Conseil, Bützberg, Le verre et ses applications, 2013.
- [6] L. Chesné, Thèse ISNA-Lyon, 2012.
- [7] Clae G. Granqvist, The Ångström Laboratory, Department of Engineering Sciences, © Springer Verlag London 2013951634, 2010.
- [8] Joël DE ROSNAY, Les Matériaux Intelligents, Texte de la 278^e conférence de tous les savoirs donnée, 2000.
- [9] Georges Akhras, Des Matériaux Intelligents pour L'avenir, Revue militaire canadienne, 2000.
- [10] JF Pierson. Verre, matériau fonctionnel du futur, Lab de Science et Génie des Surfaces-INPL, 2006.
- [11] M.F.Becker, A.B.Buckman, R.M.Walser, T.Lepine, P.Georges, A.Brun, Journal of Applied Physics, 79 (1996) 2404–2408.
- [12] Pragna Kiri, Geoff Hyett, Russell Binions, Advanced Materials Letters, 1(2) 2010. 8147.
- [13] J.G. Yang, K. Yang; IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 21 (3), (2011)151–153.
- [14] Yanfeng Gao^{a,b,n}, Hongjie Luo^{b,n}, Zongtao Zhang^{a,c}, Nano Energy, 1 (2012), 221–246.
- [15] Serge Etienne, Laboratoire de Physique des Matériaux, UMR CNRS 7756, Nancy Pôle Verrier/Cerfav, 2009.
- [17] Sarbajit Banarjee, 33 Innovators Under, 35 (2013).
- [18] Global Sources, Solair air conditioners from competitive China suppliers, 2013.
- [19] A. Mefti et M.Y. Bouroubi, Rev. Energ. Ren. : Valorisation, (1999) 219-224
- [20] Megherbi Karim, Ifri Gouvernance européenne et géopolitique de l'énergie, 2013.
- [21] <http://www.meteorologic.net/climat-monde.php>.
- [22] PILKINGTON, NSG Group Flat Glass Business, page 1(2008)10052.
- [23] TNO Built Environment and Geosciences - Impact of Solar Control Glazing on energy and CO₂ savings in Europe - TNO Report 2007-D-R0576/B - 2007.
- [24] GEPVP - Energy & environmental benefits from advance double glazing in EU buildings - 2005.

Chapitre II

Le Dioxyde de Vanadium

PLAN DU CHAPITRE II

II-1. La transition métal-isolant du VO ₂	15
II-1.1. Le VO ₂ : débat scientifique.....	15
II-2. L'activation de MIT.....	16
II-3. La transition de phase structurale.....	17
II-3.1. La phase Rutile.....	18
II-3.2. La phase Monoclinique.....	18
II-3.3. Le mécanisme de distorsion de phase (R→M ₁).....	19
II-4. Les bandes énergétiques du VO ₂	20
II-5. La résistivité électronique et la transmission optique.....	21
II-6. Les applications du VO ₂	23
II-7. Problématique.....	24
II-8. Le dopage du VO ₂	25
II-9. Le codopage du VO ₂	27
II.10. Conclusion.....	28
II.11. Références.....	29

De nombreux oxydes de métaux de transition (TMO) subissent une transition métal\isolant parmi eux le dioxyde de vanadium VO_2 ; qui est un composé prototype qui présente un intérêt scientifique et industriel majeur. Cette transition réversible est accompagnée par une modification abrupte et drastique de ses propriétés structurales, électriques et optiques. Dans ce chapitre nous exposons ses propriétés en se basant sur un contexte théorique et expérimental en vue de ses applications comme matériau thermochrome.

II-1. La transition métal-isolant du VO_2

Les mesures de transport réalisées par F.J. Morin [1] pour différents oxydes de métaux de transition ont révélées que sous l'effet de température, quelques oxydes de vanadium subissent une transition métal-isolant (MIT) (figure II.1). Leurs températures de transition (T_t) varient d'un oxyde à l'autre, VO ($T_t=126\text{k}$), V_2O_3 ($T_t=150\text{k}$), V_2O_5 ($T_t=523\text{k}$) et VO_2 ($T_t=341\text{k}$) [2]. Un nombre important d'entre eux présente un caractère métallique à haute température, et un caractère isolant (ou semi-conducteur) à basse température.

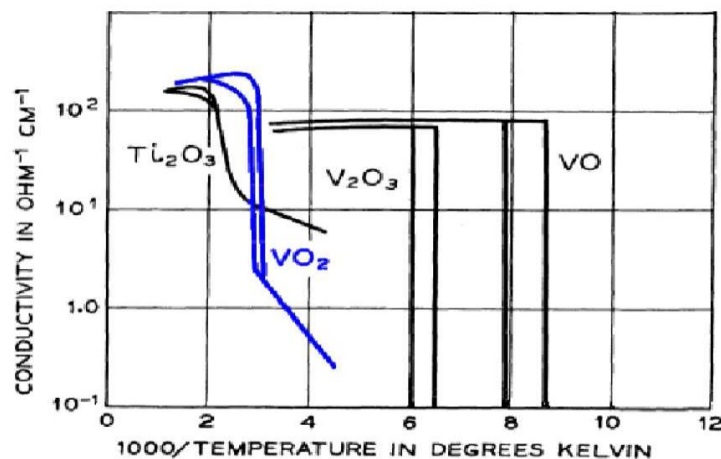


Figure II.1 : Mesure de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour différents oxydes de métaux de transition.

II-1.1. Le VO_2 : débat scientifique

La transition métal-isolant (MIT) dans le dioxyde de vanadium a été largement étudiée, aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental. Le développement d'un modèle théorique qui reproduit de façon satisfaisante l'ensemble des observations expérimentales passe par la compréhension de la nature de cette transition, qui demeure encore mal comprise et fait encore à ce jour l'objet d'un intense débat [3]. Ce débat est basé sur deux arguments contradictoires sur l'origine de cette transition, l'un tient à la transition de Peierls « *la distorsion structurale est à l'origine des interactions électrons-phonons* », et l'autre à la

transition de Mott-Hubbard « *le comportement isolant est une conséquence des fortes corrélations électroniques* » [4-6].

Expérimentalement, le travail fait par Fanny Rodolakis [7] dans le but d'élucider la nature de la transition a été basé sur les méthodes de spectroscopie utilisant le rayonnement synchrotron : la photoémission de rayons X et UV, l'absorption de rayons X haute résolution et la diffusion inélastique de rayons X. Chacune de ces techniques montre une signature claire de la transition métal-isolant, permettant ainsi de décrire les modifications et l'interdépendance entre effets structuraux et corrélations électroniques.

Théoriquement, un nouveau modèle a été récemment confirmé par des études théoriques basées sur des calculs GW *ab initio* dont *Biermann et al* nomment *transition de Peierls "assistée" par les corrélations*. Les résultats obtenus, dans le cadre de la LDA+CDMFT (Cluster Dynamical Mean Field Theory) [8-10], sont en accord avec les principales observations expérimentales (figure II.2) [11], notamment l'ouverture du gap dans la phase isolante et la présence du pic de quasi-particule dans la phase métallique.

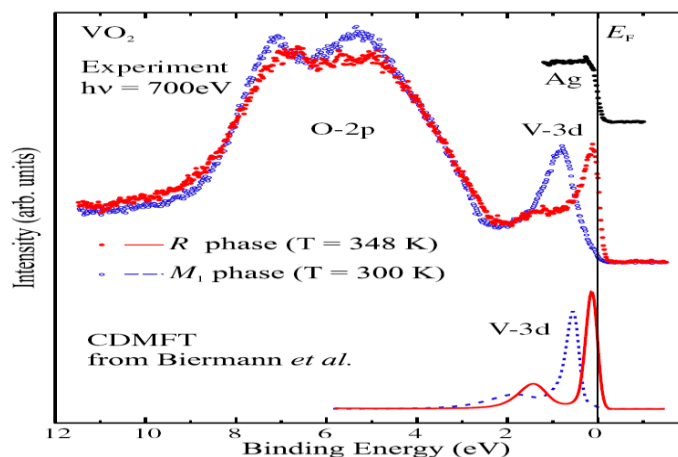


Figure II.2 : Comparaison entre la densité d'états théorique et expérimentale de VO₂ : la phase métallique R en rouge et la phase semi-conductrice M₁ en bleu [11].

II-1.2. L'activation de MIT

L'intérêt de la transition Métal-Isolant réside également dans la diversité de stimulations extérieures qui permettent de la déclencher. Elle peut être déclenchée thermiquement (un élément chauffant) [12,13], électriquement (injection de porteurs sur un dispositif à deux électrodes) [14-16], optiquement (variations ultra-rapides de la réflectivité d'un film de VO₂ lors de l'injection de photons) [17,18] ou même mécaniquement (variations de la conductivité optique d'une couche de VO₂ soumise à différents niveaux de pression)

[19] (figure II.3). Le temps transition est de l'ordre d'une centaine de nanosecondes dans le cas de l'excitation thermique, de plusieurs dizaines de nanosecondes dans le cas de l'excitation électrique et de centaines de femto-secondes lorsque la transition est déclenchée optiquement.

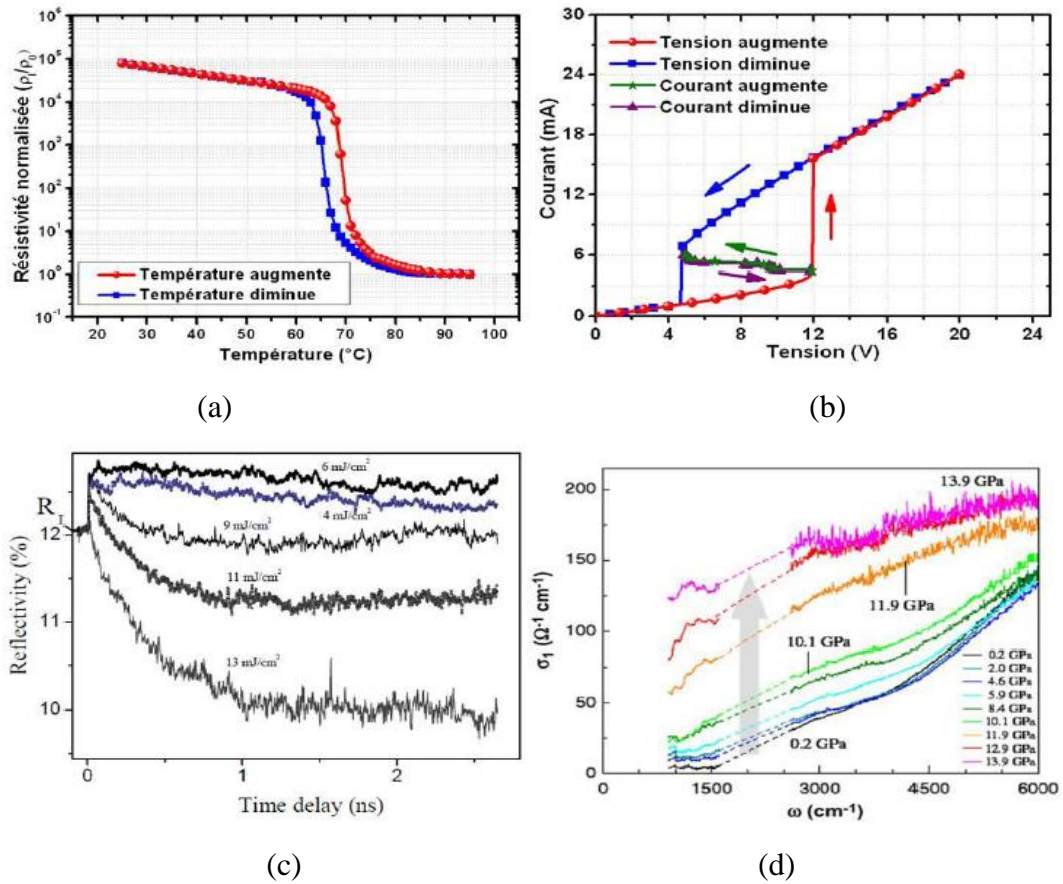


Figure II. 3 : Illustration des différents modes de déclenchement de la transition MIT du VO₂ par activation: (a) thermique, (b) électrique, (c) optique et (d) mécanique.

Ces propriétés remarquables peuvent être utilisées pour concevoir des dispositifs électroniques innovants tels que les commutateurs électriques ou micro-ondes. L'activation électrique du VO₂ et en particulier en configuration MIM (Métal-Isolant-Métal) est favorisée par rapport à l'activation thermique, en terme de vitesse de transition, elle offre également plus de facilité d'intégration par rapport aux autres types d'activation [20].

II-2. La transition de phase structurale

Le dioxyde de vanadium existe sous plusieurs formes structurales. Deux d'entre elles sont stables aux conditions de température ambiante et pression atmosphérique et qui présentent des distorsions structurales de premier ordre [21]. Une phase métallique à haute

température avec une structure de type rutile (R) et une phase semi-conductrice à basse température Monoclinique (M_1), Figure II.4.

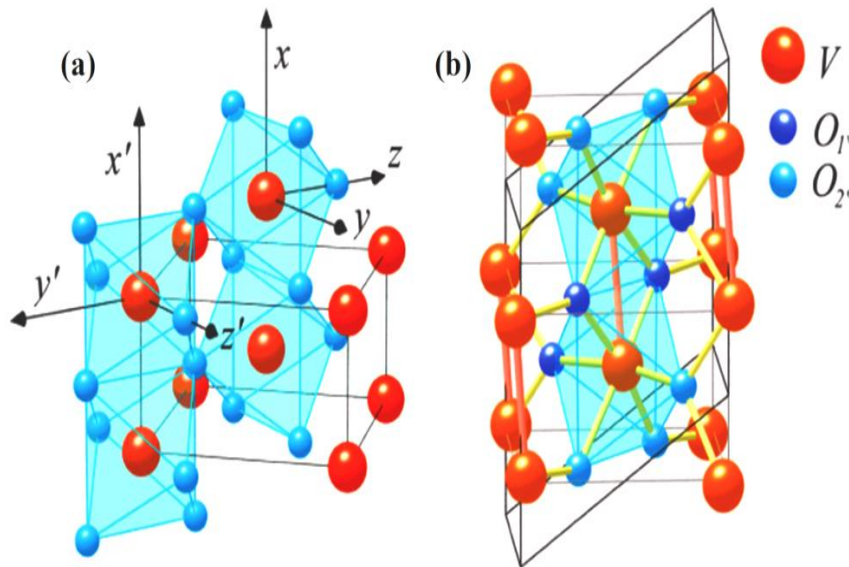


Figure II.4 : (a) La phase haute température de type Rutile (b) la phase basse température de type Monoclinique [21].

II-2.1. La phase Rutile

Les dioxydes métalliques NbO₂, MoO₂, WO₂, TcO₂, α -ReO₂ et VO₂ cristallisent dans une phase Rutile et subissent presque la même distorsion structurale [21]. Une compréhension globale des dioxydes de métaux de transition liés à cette phase n'est pas disponible. La phase Rutile Correspond à un réseau tétragonal avec le groupe d'espace P4₂/mnm [22]. Dans cette structure les atomes de vanadium, de valence +IV sont entourés de six atomes d'oxygène de valence -II, forment ainsi un octaèdre VO₆. Les atomes de vanadium sont placés au centre de la maille ainsi que sur les sommets. Les octaèdres des sommets de la maille étant tournés de 90° par rapport à l'octaèdre du centre de maille, formant ainsi des chaînes parallèles le long de l'axe c_R , représentée dans la Figure II.4.a. Il est à noter que dans cette structure haute température, aucune liaison métallique vanadium-vanadium n'est présente et il n'existe qu'une seule distance interatomique entre l'atome de vanadium central de la maille et les six atomes d'oxygène l'entourant pour former l'octaèdre.

II-2.2. La phase monoclinique

La phase monoclinique notée M_1 -VO₂ appartient au groupe d'espace P2₁/c [23] (Figure II.4.b). Des liaisons métalliques V-V, d'une longueur de 0,2619 nm, se forment ainsi

en zigzag par paires. Dans cette phase M_1 -VO₂ il est important de constater l'existence de deux distances interatomiques différentes vanadium-oxygène V-O₁ et V-O₂, de longueurs respectives 0,177 nm et 0,201 nm [21].

II-3. Mécanisme de distorsion de phase (R→M₁)

La distorsion structurale est la conséquence de deux mécanismes simultanés: **(i)** les chaînes de vanadium se dimérisent le long de l'axe c_R . **(ii)** les atomes de vanadium se déplacent latéralement pour former des chaînes anisotropes en “*zig – zag*” [21]. Il en résulte donc un doublement de la maille. La Figure II.5.a visualise le changement de phase cristalline du VO₂. La présentation de la maille unitaire du VO₂ montre clairement les paires positions V-V des deux structures stables. Deux atomes de V peuvent être liés ensemble par liaison chimique pour former une paire V-V avec deux atomes d'oxygène [24].

Au cours de la transition de phase, le mouvement des atomes se fait à partir des positions initiales V₁ et V₂ vers des positions finales V₁' et V₂'. La paire V-V subit non seulement l'allongement de 2d₁ (distance de deux atomes de V gris) pour 2d₂ (distance de deux atomes de V verts), mais aussi une torsion d'angle θ dans le plan X-Z. La Figure II.5.b est une vue schématique en trois dimensions de l'interrelation des deux phases. Dans la Figure.5.c, les trois représentations montrent avec précision les vecteurs primitifs des deux phases. Le plan $(0\bar{1}0)_M$ dans la phase monoclinique se transforme en plan $(010)_R$ dans la phase rutile (de i à i' sur la Figure II.5.c). Le long les directions des axes $\langle 00\bar{1} \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ de la phase rutile, les plans $(\bar{1}00)_M$ et $(010)_M$ dans la phase monoclinique sont transformées en plans $(00\bar{1})_R$ et $(100)_R$ dans la phase rutile (de ii, iii à ii ', iii' de la Figure II.5.c), respectivement.

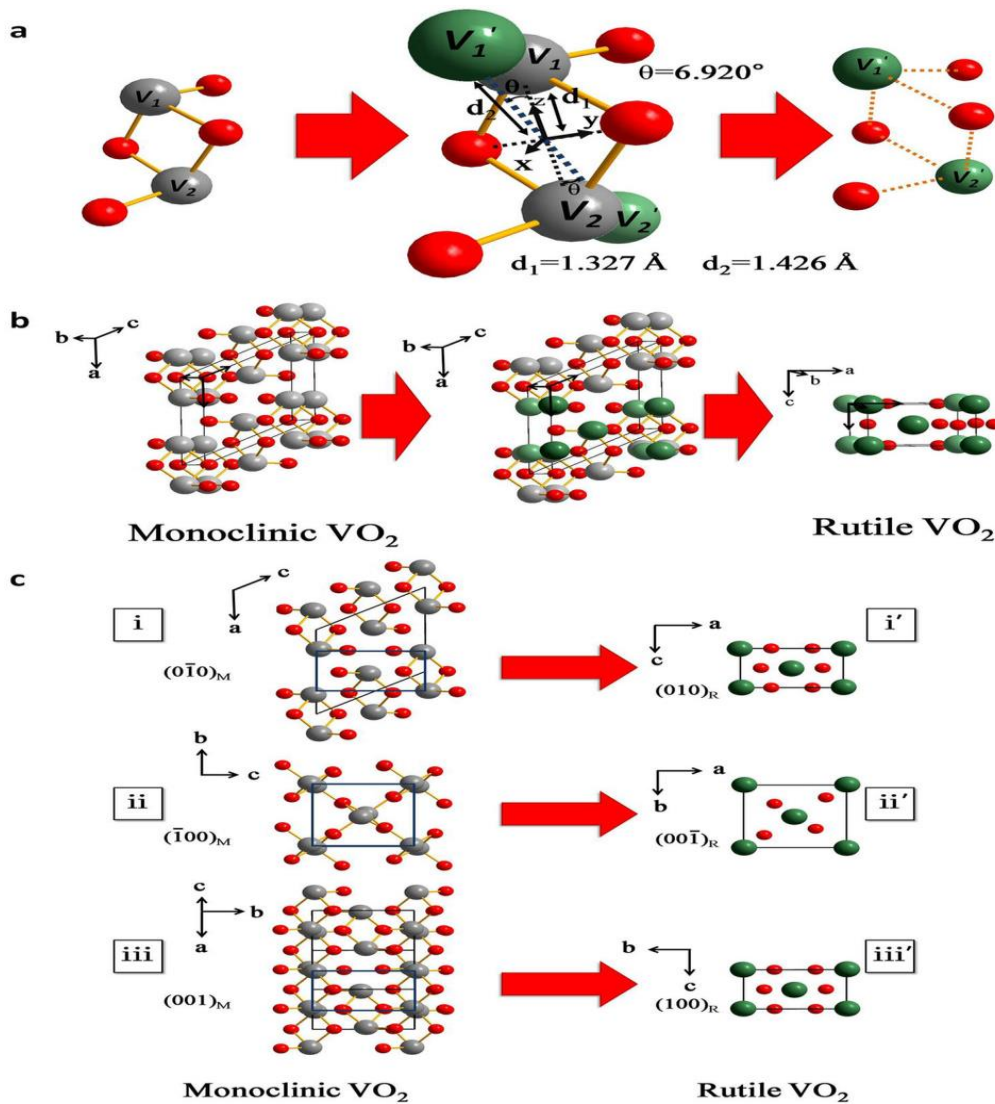


Figure II.5 : Schéma de l'interrelation entre la phase Rutile et la phase Monoclinique du VO_2 [24].

II-4. Les bandes énergétiques du VO_2

Goodenough a présenté à la fois un diagramme de bandes pour la phase métallique et semi-conductrice du VO_2 [25]. Dans la phase métallique quadratique, sous l'effet du champ cristallin trigonal l'hybridation entre $2p\text{-O}$ et les orbitales $3d\text{-V}$ (avec ces deux bandes t_{2g} et e_g) mènera à un chevauchement entre les états π et σ . Cela donne lieu à des états doublement dégénérés en e_g^σ (σ, σ^*) ainsi que des états en e_g^π (π, π^*) et des états a_{1g} ($d_{||}$) non dégénérés, les orbitales correspondantes sont indiquées sur la Figure II.6.a.

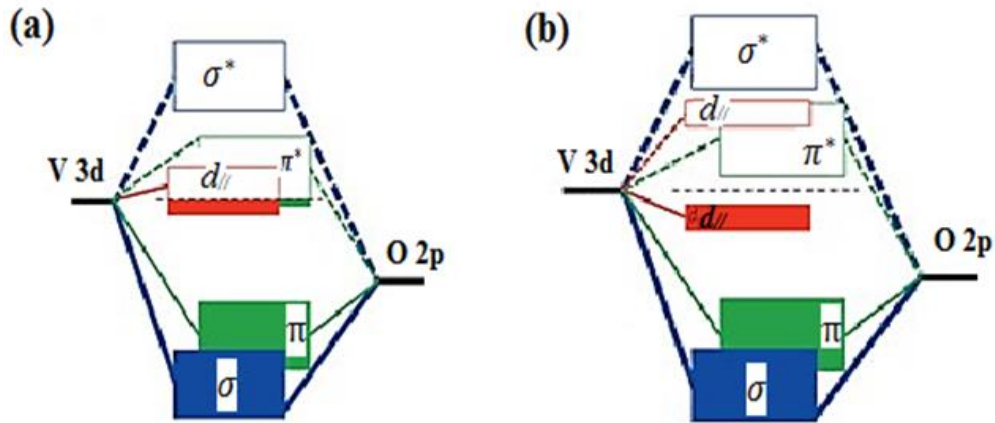


Figure II.6 : Les bandes énergétiques du : (a) $R\text{-VO}_2$, (b) $M_1\text{-VO}_2$ [26].

Dans la phase métallique quadratique, Les bandes $d_{||}$ non dégénérées se recouvrent avec les bandes π^* . Le niveau de Fermi de VO_2 est situé dans ce recouvrement entre ces deux bandes [21].

Dans la phase semi-conductrice monoclinique, la structure électronique est modifiée par le changement de structure. La dimérisation des chaînes de vanadium parallèles à l'axe c_R entraîne la séparation de la bande $d_{||}$ en orbitale liante/anti-liante et augmente l'hybridation entre les orbitales π^* et les orbitales $2p\text{-O}$. Ceci a pour conséquence d'élever encore le niveau d'énergie de la bande π^* par rapport à celui de l'orbitale $d_{||}$ liante dont la population augmente, les orbitales correspondantes sont représentées sur la Figure II.6.b. L'énergie de gap entre les deux sous-bandes $d_{||}$ liante et π^* anti-liante, dans la phase isolante est estimée expérimentalement à 0.6 eV [7].

II-5. La résistivité électronique et la transmission optique

La Figure II.7 présente la résistivité (utilisant la méthode des quatre pointes) en fonction de la température d'une couche mince de VO_2 d'une épaisseur de $0,2\mu\text{m}$ déposée sur un substrat de saphir c (Al_2O_3). En dessous de la température de transition, la résistivité diminue exponentiellement avec l'augmentation de la température. Au passage de la température de transition, la résistance chute brutalement de trois ordres de grandeur. Au-delà de 90°C , la résistivité se stabilise à $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$. La courbe présente un cycle d'hystérésis très faible (8°C) conduisant à des températures de commutation différente en montée (74°C) et en descente (63°C) en température.

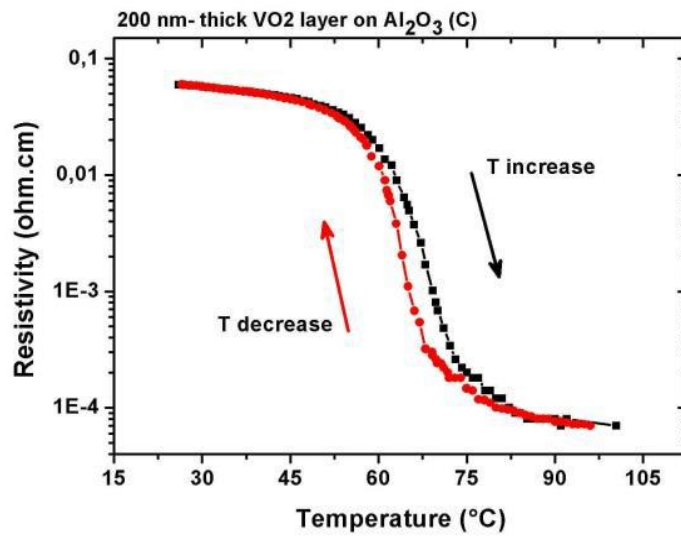


Figure II.7 : La variation de la résistivité en fonction de la température pour un film mince de VO₂ [27].

Les variations thermo-optiques du VO₂ concernent essentiellement le domaine infrarouge. La Figure II.8 présente la mesure de la transmittance pendant le chauffage et le refroidissement du matériau à une longueur d'onde de 3,5µm. On constate que dans le visible la transition de phase n'affecte globalement pas les propriétés optiques du matériau. En revanche plus on va aller vers l'infrarouge plus il aura une forte variation de la transmittance du revêtement. Que ce soit sur les propriétés électriques ou optiques du matériau, la transition va toujours s'accompagner d'une hystérésis qui sera plus ou moins large (Figure II.8).

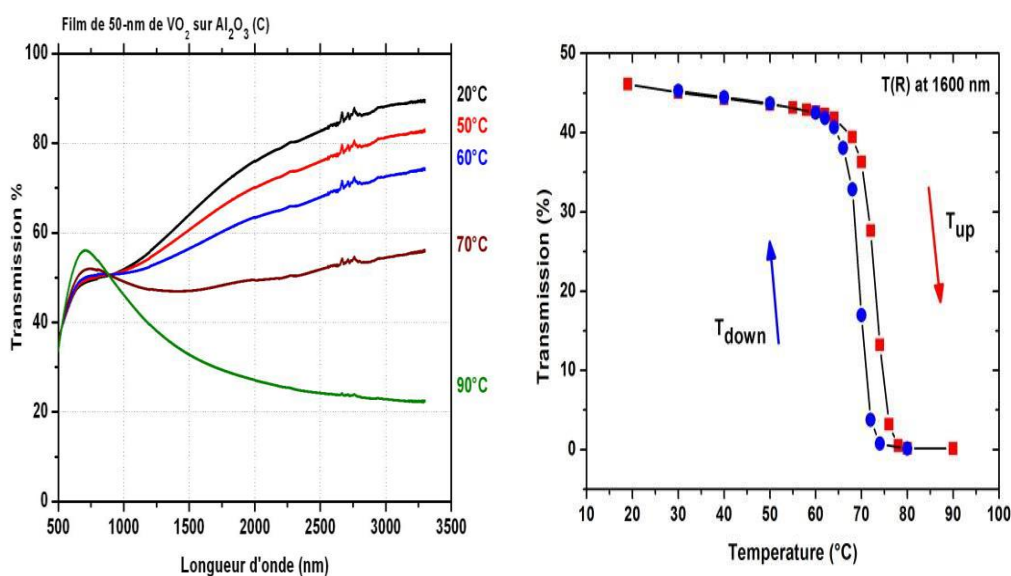


Figure II.8 : La transmission optique (a) : en fonction de la température et (b) : en fonction des différentes longueurs d'ondes d'un film mince de VO₂ [27].

II-6. Les applications du VO₂

La possibilité d'activer la transition MIT dans les couches minces de VO₂ à l'aide d'une commande externe a ouvert un vaste champ d'applications. On peut citer leur introduction dans :

✓ Les commutateurs IR

On utilise des commutateurs IR pour avoir une meilleure performance et moins de bruit dans certains systèmes électro-optiques (EO). Le fait d'être légers et moins vulnérables aux bris et à l'usure, les commutateurs IR à base du VO₂ sont favorables par rapport aux commutateurs mécaniques traditionnels [12].

Pour protéger un système de surveillance électro-optique (EO) qui peut être endommagé lorsqu'il est éclairé par un laser haute puissance lors d'un scénario de contre-mesure, on place un commutateur VO₂ devant. Le mode d'opération imagerie du système EO ne sera pas affecté puisque la transmission est très élevée lorsque le VO₂ est gardé dans son état semi-conducteur [13].

Tous les systèmes EO peuvent être localisés par l'effet de rétro-réflexion, car la détection du faisceau qui revient (rétro-réfléchi) donne la position du système interrogé. L'idée est de placer un commutateur VO₂ devant ces systèmes, de façon que le faisceau réfléchi ne retourne pas dans la direction incidente [28,29].

✓ Les dispositifs micro-ondes reconfigurables

La variation de la résistivité électrique de 3 à 5 ordres de grandeurs lors d'une MIT peut être utilisée pour réaliser des commutateurs micro-ondes, composants élémentaires, pour la conception de dispositifs complexes micro-ondes reconfigurables [30-32].

✓ Les méta-matériaux térahertz (THz) accordables

L'intégration hybride du VO₂ dans ces structures artificielles permet de leur conférer des réponses accordables, déclenchées thermiquement et électriquement. Ces travaux constituent une ouverture vers la réalisation de systèmes d'imagerie et de dispositifs accordables dans le domaine de l'infrarouge et de l'optique visible à base de méta-matériaux accordables [33].

✓ Les revêtements thermochromes intelligents pour vitrages

La déposition d'un film thermochrome de dioxyde de vanadium sur une vitre en verre présente un pouvoir réflecteur sélectif pour la lumière visible et pour le rayonnement Infrarouge [34].

II-7. Problématique

Sur le plan commercial, pour avoir des fenêtres intelligentes performantes à base du VO₂, il faudra faire face à quelques anomalies :

- La température de transition du dioxyde de vanadium est de 68°C, ce qui est inapplicable dans la vie courante. Il existe des matériaux de synthèses aux propriétés similaires et à la température de transition bien plus basse que celle du dioxyde de vanadium, mais ils sont plus difficiles à produire et feraient exploser le prix des fenêtres intelligentes.
- La transmittance est de 43% dans les longueurs d'ondes visible, ce qui est un peu faible (éclairage). De même que pour la capacité de modulation d'énergie solaire (14%) [35,56].
- Le dioxyde de vanadium n'est pas absolument transparent, il a une légère tendance à être coloré en jaune.
- à ce jour les méthodes de dépôt des couches minces sont coûteuses, peu performantes, instables et encore dépendantes des technologies innovantes.

Les modifications, pour que le matériau étudié soit applicable doivent, être faites sans changer ses propriétés intrinsèques. Comme l'explique Sarbajit Banerjee, **«il ne fond pas, mais change radicalement de propriétés. D'un solide qui laisse passer les rayons du soleil, il devient un autre solide qui les bloque complètement, sans pour autant qu'on y perde en luminosité»**. De grands progrès, ont été réalisés récemment, basés sur des dépôts de couches antireflets et un contrôle de l'épaisseur, ce qui permet d'augmenter la visibilité et d'améliorer la capacité de modulation d'énergie solaire; ZrO₂\VO₂\ZrO₂ [36], ZnO\VO₂\ZnO [37], TiO₂\VO₂\TiO₂ [38], TiO₂\VO₂\TiO₂ [39] et Pt\VO₂\Pt [40].

Pour induire une transition de phase en utilisant un champ électrique permettant une commutation rapide par effet électrostatique aux bornes des couches minces du VO₂. L'effet électrostatique du champ électrique déplacerait les électrons d'un même côté et permettrait d'atteindre la densité critique; la transition semi-conducteur/métallique serait purement électronique [41].

La microstructure des couches minces; un mode de dépôt où l'oxyde de vanadium est formé de grains de très petites tailles (quelques nanomètres) permet d'abaisser la température de transformation [42].

Le dopage qui fait l'objet de notre étude [43]. Ces progrès permettent d'envisager une application pratique prochaine.

II-8. Le dopage du VO₂

Dans le cas du M_I -VO₂ (phase semi-conductrice) où la distance interatomique est grande, la densité électronique est trop faible pour obtenir un phénomène d'écrantage de la répulsion coulombienne pour que le système soit dans un état métallique. Dans ce cas, les électrons restent localisés dans les bandes d'énergies séparées par la bande interdite (gap). En revanche, la production d'un excès d'électrons a démontré qu'il est possible de faire diminuer la température de transition; en effet le niveau de Fermi se rapproche du bas de la bande de conduction facilitant ainsi la transition de l'état semi-conducteur à l'état métallique. Les dopants de *type N* tels que le W[44,45], Mo[46], Nb[47], Ta[48], etc.... de valence supérieure à quatre augmentent la densité électronique n_c et donc diminuent la T_t . Un dopage par des cations de petites tailles et de valences inférieures ou égales à celle du V⁴⁺ tels le Sn⁴⁺[49], le Ti⁴⁺[50], le l'Al³⁺[51] ou le l'Cr³⁺[52] mène à des températures de transition supérieures à T_t .

Le VO₂ dopé au W a été massivement utilisé dans le but de modifier T_t ainsi que les propriétés de transition. La Figure II.9 présente la transmission infrarouge à 2,5 μ m en fonction de la température de couches minces de $W_xV_{1-x}O_2$ [53]. Le dopage au tungstène a permis de diminuer la température de transition en favorisant l'état métallique d'électron supplémentaire du W⁶⁺ par rapport au V⁴⁺ tout en dégradant les propriétés optiques du VO₂. Cette dégradation est due à la taille des atomes dopants ($r_{W^{6+}} > r_{V^{4+}}$) qui augmente la densité de défauts structuraux, ceci est responsable de l'élargissement d'hystérésis c'est-à-dire à perdre le facteur de réversibilité du système mais surtout le phénomène gênant à la diminution de l'amplitude de la variation de transmission optique. Le contraste infrarouge est de 25% contre 50% pour une couche de VO₂ non dopée.

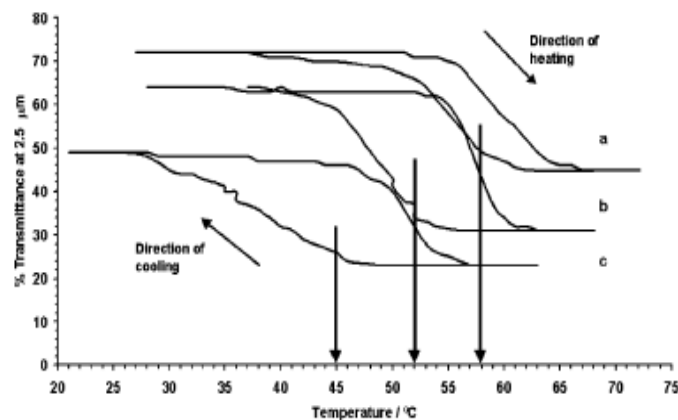


Figure II.9 : Les courbes d'hystérésis de la transmission IR à 2,5 μ m en fonction de la température pour des films minces de VO₂ avec différentes proportions de tungstène; (a) 0.3%, (b) 0.6%, (c) 0.9% [53].

Les couches minces du VO₂ dopé au F⁻¹ [54] et au Mg⁺² [55-58] sont les premiers à répondre simultanément aux exigences d'une phase de T_t réduite, une couleur diluée et d'excellentes propriétés thermochromes. Le travail expérimental de *L. Dai et al* [54] montre que le dopage des couches minces du VO₂ au F peut réduire la taille des nanoparticules, induire une distribution de taille homogène et diminuer efficacement la température de transition de phase jusqu'à 35°C à 2,93% de dopant, avec une couleur confortable, tout en conservant une excellente capacité de modulation solaire (10,7%) et une transparence lumineuse appropriée (48,7%).

Les couches minces du VO₂ dopée au Mg ont été synthétisées par la pulvérisation réactive [55]. Les résultats ont montré un élargissement de l'énergie du gap de 1,67 à 2,32 eV en même temps que le rapport atomique Mg/(Mg+V) est passé de zéro à 0,19, ce qui réduit considérablement l'absorption lumineuse (Figure II.10.a).

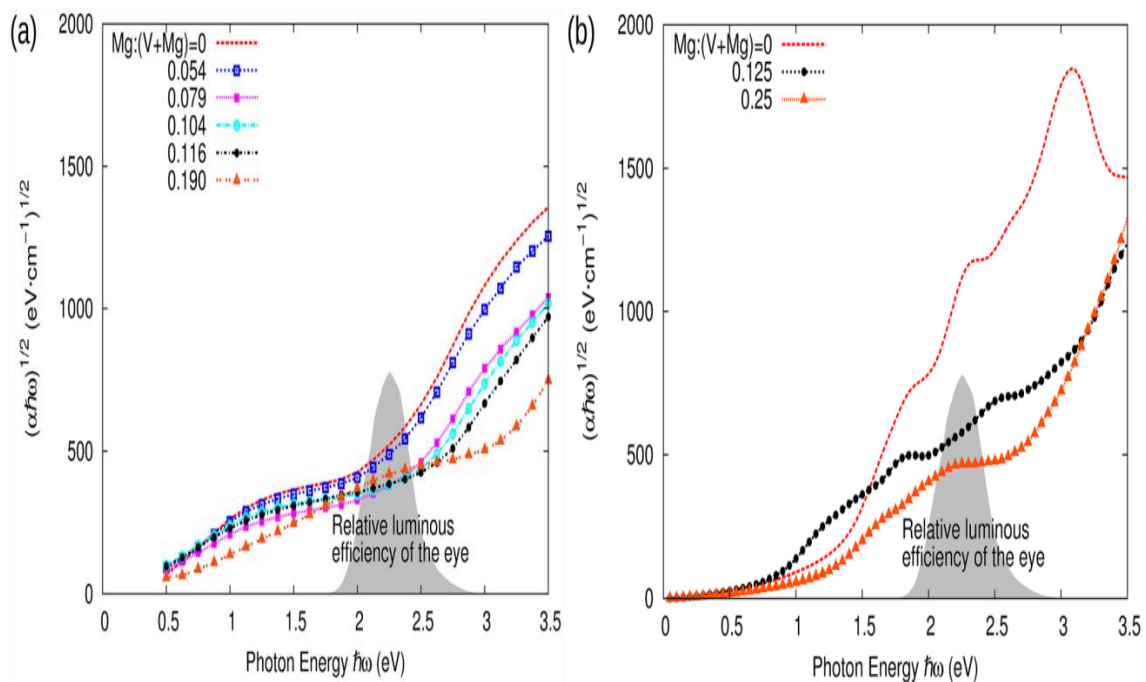


Figure II.10 : Le coefficient d'adsorption des couches minces du VO₂ dopé au Mg (a): expérimental (b): théorique [55].

Ceci a augmenté leur luminosité, a éclairci la couleur jaune et a diminué la T_t jusqu'à 54°C. Ces résultats pourraient être conciliés avec les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) qui montrent que l'absorbance lumineuse a diminué avec l'augmentation de la concentration de Mg de 0.125 à 0.25% (Figure II.10.b

II-9. Le codopage du VO₂

Les différents résultats obtenus avec l'ensemble des dopants, viennent confirmer la nécessité d'aller vers la technique de codopage afin d'obtenir des couches minces performantes qui répondent aux aspects suivants ; une T_t proche de la température ambiante, une visibilité convenable (+60%), une amélioration de la capacité de modulation d'énergie solaire et une couleur appréciable. Le peu de recherches qui ont été menées sur de codopage du VO₂ sont expérimentaux, tels que le codopage métal\métal au Ti\W [59], W\Mo [60] et Ta\Ti [61], mais les résultats ont montré que l'amélioration de l'un de ces aspects est toujours accompagnée d'une détérioration des autres. W. Burckhardt et son équipe [62] ont émis l'hypothèse qu'une température de transition de 0°C pouvait être atteinte par le codopage métal\non-métal du VO₂ avec du W et du F. L'influence des contraintes induites par le dopage au W dans le matériau est toujours présente, le dopage par ces atomes a démontré qu'il y a une diminution de T_c (Figure II-11) mais aussi une dégradation des propriétés optiques.

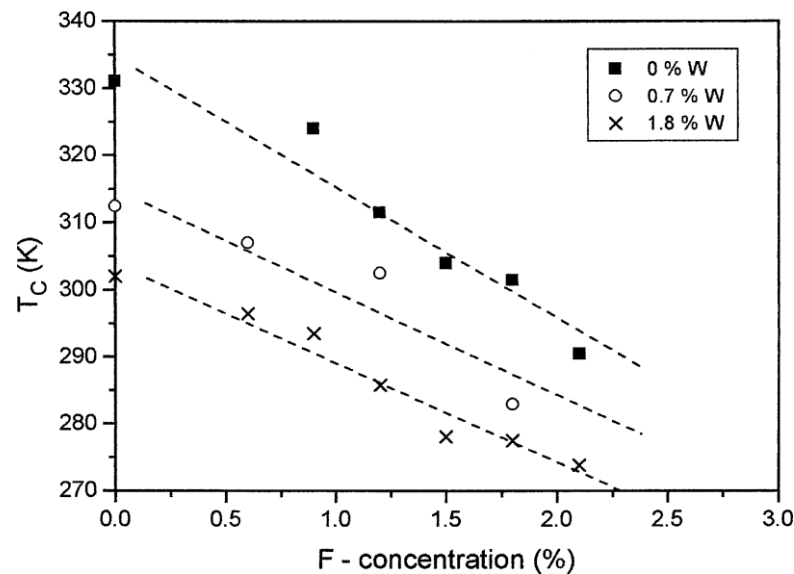


Figure II.11 : La variation de T_t en fonction de concentration des dopants W\F dans les couches minces du VO₂ [62].

En ce qui nous concerne, nous avons choisi d'étudier théoriquement par les méthodes *ab initio* les propriétés structurales, électroniques et optiques de système $V_{1-x}Mg_xO_{2-\gamma}F_\gamma$. Notre choix des dopants revient aux résultats de codopage du VO₂ au W\F, le remplacement des atomes de W par des atomes de Mg est basé sur trois raisons; (i) pour éviter l'effet de taille des atomes dopants sur la qualité des couches minces (la densité des défauts) car le rayon

atomique du Mg^{2+} ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.86 \text{ \AA}$) est proche de celui du V^{4+} ($r_{\text{V}^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$) par rapport au rayon atomique du W^{6+} ($r_{\text{W}^{6+}} = 1.83 \text{ \AA}$), (ii) parce que la différence entre l'électronégativité du V (1.63) et du Mg (1.32) assure un transfert de charge plus important à partir des anions vers les bandes $3d$ de vanadium, et (iii) les résultats prometteurs obtenus par le mono-dopage de VO_2 au Mg [55-58].

II-10. Conclusion

Bien que les oxydes verriers à propriétés variable soient peu développés, un thermochrome a été très étudié. Il s'agit de l'oxyde de vanadium VO_2 . La transition métal\isolant est associée à une évolution structurale depuis une phase monoclinique à basse température vers une phase quadratique de type rutile à haute température. Au passage de la température de transition, les distances V-V sont alternativement longues 3.12 \AA et courtes 2.65 \AA , il s'opère un petit réarrangement des atomes, qui entraîne une petite distorsion du groupement atomique. Ceci conduit à doubler le paramètre c et à ouvrir le gap autour du niveau de Fermi entre la bande $d_{//}$ liante et la bande π^* antiliante. Le matériau se trouve ainsi dans un état semiconducteur avec une énergie de gap de 0.6 eV dont la conductivité électrique et la réflectivité infrarouge augmentent brutalement. Ces propriétés remarquables peuvent être utilisées pour réaliser des fenêtres intelligentes. Dans ce cadre, de nombreuses études expérimentales ont été consacrées au dopage du VO_2 en vue de ses applications comme matériau thermochromique. À ce jour un certain nombre d'éléments sont été testés pour réduire cette T_c et améliorer les propriétés optiques, parmi eux, W, Mo, F et Mg. Les résultats sont prometteurs mais insuffisants pour industrialiser ces vitres. La nécessité d'aller vers le codopage vient dans le but d'avoir des couches minces de VO_2 avec des propriétés thermochromiques désirées.

II.11. Références

- [1] F.J. Morin, Physical Review Letters, 3 (1959) 34-36.
- [2] J.G. Yang, K. Yang; IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 21 (3), (2011) 151–153.
- [3] G. Andersson, Acta Chemica Scandinavica, 10 (1956) 623-628.
- [4] Goodenough, J. B. *J. Solid State Chem.* 3, (1971) 490.
- [5] Wentzcovitch, R. M., Schulz, W. W., and Allen, P. B. *Phys. Rev. Lett.* 72(21), (1994) 3389.
- [6] Zylbersztein, A. and Mott, N. F. *Phys. Rev. B* 11(11), (1975), 4383.
- [7] Fanny Rodolakis, Thèse de doctorat préparée au sein du Laboratoire de Physique des Solides et du Synchrotron SOLEIL, version 1-16 Feb (2010).
- [8] Rozenberg, M. J., Kotliar, G., Kajueter, H., Thomas, P. *Phys. Rev. Lett.* 75(1), (1995) 105.
- [9] Anisimov, V. I., Poteryaev, A. I., Korotin, M. A., Anokhin, A. O., and Kotliar, G. *J. of Phys : Cond. Mat.* 9(35), 7359–7367 (1997).
- [10] Held, K., Keller, G., Eyert, V., Vollhardt, D., and Anisimov, V. I. *Phys. Rev.Lett.* 86(23), 5345 (2001).
- [11] J. M. Tomczak and S. Biermann, *J. Phys.: Condens.Matter* (2007), in press.
- [12] J. Leroy, A. Crunteanu, J. Givernaud, J.-C. Orlianges, C. Champeaux, P. Blondy, “Generation of electrical self-oscillations in two-terminal switching devices based on the insulator-to-metal phase transition of VO₂ thin films”, *International Journal of Microwave and Wireless Technologies*, 4(01), pp. 101-107,2012
- [13] M. Fabert, V. Kermene, A. Desfarges-Berthelemot, P. Blondy, A. Crunteanu, “Actively modelocked fiber laser using a deformable micromirror”, *Optics Letters* 36, 2191, 2011
- [14] D. Bouyge, D. Mardivirin, J. Bonache, A. Crunteanu, A. Pothier, M. Durán-Sindreu, P.Blondy, F.Martín, "Split Ring Resonators (SRRs) based on Micro-Electro-Mechanical Deflectable Cantilever-Type Rings: Application to Tunable Stopband Filters", *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 21(5), pp. 243 – 245, may 2011
- [15] A. Crunteanu, Julien Givernaud, J. Leroy, David Mardivirin, C. Champeaux, J.-C. Orlianges, Alain Catherinot and P. Blondy, “Voltage- and current-activated metal–insulator transition in VO₂-based electrical switches: a lifetime operation analysis”, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11 (2010) 065002 (6pp)
- [16] J. Givernaud, A. Crunteanu, J.C. Orlianges, A. Pothier, C. Champeaux, A. Catherinot, P. Blondy, “Microwave power limiting devices based on the semiconductor metal transition in Vanadiumdioxide thin films”, *IEEE TRANSACTIONS ON MICROWAVE THEORY AND TECHNIQUES*, 58(9), art. no. 5545454, pp. 2352-2361, (2010)
- [17] A. Verger, A. Potheir, C. Guines, A. Crunteanu, P. Blondy, J.C. Orlianges, J. Dhennin, A Broue, F. Courtade and O. Vendier, “Sub-hundred nanosecond electrostatic actuated RF MEMS Switched capacitors”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20 (2010) 064011 (7pp) .
- [18] M. Bousquet, J.-R. Duclère, C. Champeaux, A. Boule, P. Marchet, A. Catherinot, A. Wu, P. M. Vilarinho, S. Députier, M. Guilloux-Viry, A. Crunteanu, B. Gautier, D. Albertini, and C. Bachelet, “Macroscopic and nanoscale electrical properties of pulsed laser deposited

- (100) epitaxial lead-free Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ thin films”, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 034102.
- [19] S. Courrèges, C. Thibon, F. Houndonougbo, A. Crunteanu, H. Jallageas, V. Madrangeas, M. Maignan, C. Laporte, C. Zanchi, “Tuning of Superconducting Filters with Laser Ablation Technique”, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 19 (5), art. no. 5136200, pp. 3715- 3721 (2009).
- [20] Patrice Soullie, CNRS Centre Limousin Poitou-Charentes, série 2014.
- [21] Eyert, V. *Ann. Phys. (Leipzig)* 11(9), 650 (2002).
- [22] McWhan, D. B., Marezio, M., Remeika, J. P., and Dernier, P. D. *Phys. Rev. B* 10 (2), 490 (1974).
- [23] Longo, J. M. and Kierkegaard, P. *Acta Chim. Scand.* 24, 420 (1970).
- [24] Xinfeng He^{1*}, Tao Xu^{2*}, Xiaofeng Xu¹, Yijie Zeng¹, *SCIENTIFIC REPORTS*. 4 (2014) 6544.
- [25] J.B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry*, 3 (1971) 490-500.
- [26] Yanfei Wu,^{ab} Lele Fan,^a Weifeng Huang,^a *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, (2014), 17705-17714.
- [27] Aurelian Crunteanu. Conception et développement de dispositifs et matériaux innovants pour la microélectronique et l'optique. Micro and nanotechnologies/Microélectronics. Université de Limoges, 2014. <tel-01054499>.
- [28] Dumas-Bouchiat, F., Champeaux, C., Catherinot, A., *Materials and Devices for Smart Systems III*, (MRS. Symp. Proc. Warrendale, PA) vol. 1129, 2009, pp. 275-286.
- [29] C. Palego, A. Pothier, A. Crunteanu, M. Chatras, P. Blondy, C. Champeaux, P. Tristant, A. Catherinot, "A 2-pole lumped element programmable filter with mems pseudo-digital capacitor banks", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 56 (3), art. 4453834, pp. 729-735 (2008).
- [30] M. Fabert, A. Desfarges-Berthelemot, V. Kermène, A. Crunteanu, D. Bouyge, and P. Blondy, "Ytterbium-doped fibre laser Q-switched by a cantilever-type micro-mirror," *Opt. Express* 16, 22064-22071 (2008).
- [31] D. Bouyge, A. Crunteanu, V. Couderc, D. Sabourdy, P. Blondy, "Synchronized tunable Q-switched fiber lasers using deformable achromatic microelectromechanical mirror", *IEEE Photonics Technology Letters*, Vol.20, n°12, pp.991-993 (2008).
- [32] David, B., Piz rov, N., Schneeweiss, O., Bezdi ka, P., R. Alexandrescu, I. Morjan, A. Crunteanu, I. Voicu, "Iron/graphite core-shell structured nanoparticles prepared by annealing of Fe-C-N composite", *Physica Status Solidi C: Conferences*, 1 (12), pp. 3418-3422. (2004)
- [33] Yang, Z., Ko, C., Ramanathan, S., *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, 2011, pp.337–67.
- [34] D. Sabourdy, D. Bouyge, A. Crunteanu, P. Blondy, V. Couderc, J. Lhermite, V. Kermène, A. Desfarges-Berthelemot, L. Grossard, A. Barthélemy, M. Somekh, and D. Pureur, "Novel active Qswitched fiber laser based on electrostatically actuated micro-mirror system," *Opt. Express* 14, 3917-3922 (2006).
- [35] Yanfeng Gao^{a,b,n}, Hongjie Luo^{b,n}, Zongtao Zhang^{a,c}, *Nano Energy*, 1 (2012), 221–246.
- [36] Xu, G.; Jin, P.; Tazawa, M.; Yoshimura, K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2004, 83, 29-37.

- [37] Litao Kang, Yanfeng Gao, Hongjie Luo, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 3189–3194
- [38] P. Jin, G. Xu, M. Tazawa, K. Yoshimura, Design, formation and characterization of a novel multifunctional window with VO₂ and TiO₂ coatings, *Appl. Phys.* A77(2003)455–459.
- [39] M.-H. Lee, J.-S. Cho, Better thermochromic glazing of windows with antireflection coating, *Thin Solid Films* 365 (2000) 5–6.
- [40] Litao Kang, Yanfeng Gao, Zhang Chen, Jing Du, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 2078–2084.
- [41] Suzanne Paradis, R & D pour l'a défense Canada TN 2005-375.
- [42] L.T. Kang, Y.F. Gao, Z.T. Zhang, J. Du, C.X. Cao, H.J. Luo, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 1901–1911.
- [43] R. Binions, G. Hyett, C. Piccirillo, I.P. Parkin, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 4652–4660.
- [44] K. Shibuya, M. Kawasaki and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 022102,
- [45] A. Romanyuk, R. Steiner, L. Marot and P. Oelhafen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91(2007) 1831–1835.
- [46] T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson, *Thin Solid Films* 436 (2003) 269-272
- [47] H.M. Pinto, Joao Correia, Russell Binions, Clara Piccirillo, Ivan P. Parkin, Vasco Teixeira, *Materials Science and Engineering*. 587 (2008) 640-644.
- [48] Jinhua Li, Ningyi Yuan, Taibin Xie, Didi Dan. *Advanced Optical Manufacturing Technologies*, 61490 B (2006); 10.1117/12.674198
- [49] Moon-Hee Lee, Myoung-Geun Kim, Hyung-Keun Song, « Thermochromism of rapid thermal annealed VO₂ and Sn-doped VO₂ thin films », *Thin Solid Films*, vol. 290, (1996), p. 30-33
- [50] W. Brückner, U. Gerlach, W. Moldenhauer, H.-P. Brückner, B. Thuss, H. Oppermann, E. Wolf and I. Storbeck, *Journal de Physique*, Colloque C4, vol. 37, supplement n°. 10, (1976), p. C4-63
- [51] Yanfeng Gao^{a,b,n}, Hongjie Luo^{b,n}, Zongtao Zhang^{a,c}, Litao Kang^{a,b}, Zhang Chen^{a,c}, Nao Energy 1 (2011) 221-246
- [52] Mie Pan*, Hongmei Zhong, Shao_wei Wang, Zhifeng Li, Xiaoshuang Chen, Wei *Chemical Physics Letters* 398 (2004) 304–307
- [53] L.Q. Mai, Bhu, W. chen, and E. D. Gen, 110(110), 19083-19086.
- [54] L. Dai, S. Chen, J. Liu, Y. Gao, J. Zhou, Z. Chen, C. Cao, H. Luo, M. Kanehira, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 11723-11729.
- [55] S.-Y. Li, N.R. Mlyuka, D. Primetzhofer, A. Hallén, G. Possnert, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Applied Physics Letters*, 103 (2013)161907.
- [56] S. Hu, S.-Y. Li, R. Ahuja, C.G. Granqvist, K. Hermansson, G.A. Niklasson, R.H. Scheicher, *Applied Physics Letters*, 101 (2012) 201902.
- [57] S. Chen, L. Dai, J. Liu, Y. Gao, X. Liu, Z. Chen, J. Zhou, C. Cao, P. Han, H. Luo, M. Kanahira, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 17537-17543.
- [58] N.R. Mlyuka, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Applied Physics Letters*, 95 (2009)171909
- [59] K.A. Khan, C.G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 4.

- [60] A. Bi, J. Zhu, *Journal of Experimental Nanoscience*, ahead-of-p (2012) 1-8.
- [61] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R.V. Kruzelecky, J. Margot, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 1958-1960.
- [62] W. Burkhardt, T. Christmann, S. Franke, W. Kriegseis, D. Meister, B.K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, *Thin Solid Films*, 402 (2002) 226-231.

Chapitre III

Aperçu sur le cadre théorique

PLAN DU CHAPITRE III

III-1. Introduction.....	34
III-2. L'équation à plusieurs corps.....	34
III-3. L'approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique.....	36
III-4. Approximation de Hartree.....	37
III-5. Approximation de Hartree-Fock.....	37
III-6. La Théorème de la Fonctionnelle de la Densité.....	39
III-6.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	39
III-6.1.a. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	39
III-6.1.b. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	41
III-6.2. Les équations de Kohn et Sham.....	43
III-6.2.1. Transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif	44
III-6.2.2. Formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitalaire.....	45
III-7. Fonctionnelle d'échange et corrélation (XC)).....	47
III-7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	48
III-7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	49
III-7.3. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin.....	49
III-7.2. L'approximation GGA-PBE (Perdew-Burke-Ernzerh).....	50
III-8. Le théorème de Bloch et base ondes planes.....	50
III-8.1. Les pseudo-potentiels	51
III-8.2.1. Introduction.....	51
III-8.2.2. Fondements	52
III-8.2.3. Exemple de pseudo-potentiels	53
III-8.2.3.a. Pseudo-potentiel à norme conservée	53
III-8.2.3.b. Pseudo-potentiels de Vanderbilt (USPP).....	54
III-8.2.3.c. Le formalisme PAW	56
III-9. Les fonctionnelles hybrides	57
III-9.1. La fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06).....	57
III-10. Les propriétés optiques.....	58
III-10.1. Constante diélectrique statique.....	59
III-10.2. La transition directe Inter-bande.....	59
III-10.3. La transition indirecte Inter-bande.....	60
III.11. Vienna <i>Ab initio</i> Simulation Package (VASP)	60
III.12. Conclusion	61
III.13. Références.....	62

II-1. Introduction

Les méthodes dérivant de la mécanique quantique sont nombreuses et chacune présente des avantages et des inconvénients. Choisir la plus exacte n'est pas nécessairement une garantie de succès: il convient d'identifier celle qui se prêtera le mieux aux études envisagées. Les méthodes *ab initio* qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et ceci même pour les systèmes à dimensions élevées.

L'idée fondatrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité considère que les propriétés du système étudié, notamment son énergie totale à l'état fondamental, ne dépendent que de cette densité, par le biais d'une fonctionnelle. Cette fonctionnelle est orientée par le système étudié: nombre et nature des atomes, géométrie, symétries. On constate alors qu'il est impossible d'évaluer les erreurs de calculs sans avoir recours à une comparaison avec d'autres méthodes théoriques ou avec l'expérience. De même, le choix de la DFT par rapport aux autres méthodes dites de type Hartree-Fock reste très important et est basé sur la nature des systèmes étudiés.

L'allègement calculatoire apporté par la DFT fut la cause de son succès depuis les années 1970 en physique du solide où les systèmes étudiés comportent souvent un nombre d'atomes qui ne permettaient pas le recours aux méthodes *ab initio* précédemment citées. Par contre, en chimie quantique, il a fallu attendre les années 1990 [Becke] [1] pour que des approximations plus raffinées rendent la DFT suffisamment précise.

III-2. L'équation à plusieurs corps

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristalline est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme a débuté nécessairement par la représentation de l'équation de Schrödinger exacte (L'équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème en mécanique quantique consiste à rechercher des solutions de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (\text{III.1})$$

dans laquelle: \hat{H}_T représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps :

- La fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques en fonction du temps;

- $\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent, les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement. De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite, il convient de noter que la fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ dépend aussi des degrés de libertés des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon:

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (\text{III.2})$$

où E représente l'énergie totale du système décrit par $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\})$.

Dans cette équation, l'opérateur hamiltonien total, \hat{H}_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électron) est la somme des opérateurs décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes \hat{v}_T et l'énergie cinétique du système:

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{v}_T \quad (\text{III.3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (*i.e.* traitement non-relativiste de l'énergie cinétique), peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{v}_{e-e} + \hat{v}_{e-n} + \hat{v}_{n-n} \quad (\text{III.4})$$

dans laquelle les termes \hat{T}_e , \hat{T}_n , \hat{v}_{e-e} , \hat{v}_{e-n} et \hat{v}_{n-n} sont respectivement:

$$\hat{T}_n = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{R}_i}{m_i} : \text{l'énergie cinétique des N noyaux de masse } m_n$$

$$\hat{T}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{l'énergie cinétique des M électrons de masse } m_e$$

$$\hat{v}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{l'interaction coulombienne attractive électron-électron}$$

$$\hat{v}_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} : \text{l'interaction coulombienne répulsive noyau-électron}$$

$$\hat{v}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{l'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau}$$

Soit:

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction électromagnétique. A titre d'exemple, un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{25}$ d'électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans un champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœur d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont:

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation);
- 2- L'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation);
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

III-3. L'approximation de Born-Oppenheimer ou adiabatique

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) [2] supposent qu'il y a une grande différence de masse entre celles des noyaux et celles des électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. De ce fait, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\psi_R(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{III.5})$$

Où $\psi_n(\vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position \vec{R} . L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_n(\vec{R}) + E_e(\vec{R}) \quad (\text{III.6})$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes.

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{III.7})$$

$$\hat{H}_T = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \left(+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = C^{ste} \right) \quad (\text{III.8})$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (III.8). Les premières sont celles de Hartree-Fock [3] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante. Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Khon [4]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état

fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

III-4. Approximation de Hartree

Le choix des fonctions d'ondes le plus trivial consiste à choisir des fonctions d'ondes d'essai sous la forme du produit de fonctions d'ondes spatiales individuelles orthonormées ϕ_i en négligeant le spin des électrons ainsi que le principe d'exclusion de Pauli :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{r}_N) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \dots \dots \phi(\vec{r}_N) = \prod_N \phi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{III.9})$$

Les ϕ_i sont alors solutions de l'équation effective mono électronique :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III.10})$$

Avec

$$V_H(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) = \left[\int \sum |\phi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right] \phi_k(\vec{r}) = \left(\int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right) \phi_k(\vec{r}) \quad (\text{III.11})$$

où $V_Z(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction noyaux-noyaux et $V_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree qui est aussi le potentiel coulombien classique moyen de la distribution électronique n . On note que ce terme contient un terme erroné d'auto interaction électron-électron. Une fois que les fonctions d'onde ont été déterminées par le processus auto-cohérent, la densité électronique de l'état fondamental est donnée par :

$$n(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k(\vec{r})|^2 \quad (\text{III.12})$$

et l'énergie par

$$E = \sum \varepsilon_i - E_H + E_Z \quad (\text{III.13})$$

où E_Z est l'énergie du potentiel d'interaction noyaux-noyaux et E_H est l'énergie de Hartree et où la somme sur les ε_i porte sur les N états de plus basse énergie.

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N |\phi_k(\vec{r})|^2 \left[\int \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} \right] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}') - n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (\text{III.14})$$

que l'on doit retrancher à la somme des ε_i car dans cette somme l'interaction électron-électron est comptée deux fois.

III-5. Approximation de Hartree-Fock

Pour pouvoir tenir compte du principe d'exclusion de Pauli il est nécessaire d'introduire la variable de spin de chaque électron.

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2 \dots \dots \vec{x}_N) = \prod_j \phi_i(\vec{r}_i) \alpha_j(\zeta_j) \quad (\text{III.15})$$

où les fonctions de spin $\alpha_j(\zeta_j)$ sont orthonormées et varient.

$$\alpha_i(\zeta_i)\alpha_j(\zeta_j) = \delta(\zeta_i, \zeta_j) \quad (\text{III.16})$$

En tenant compte de l'indiscernabilité des électrons, qui implique l'antisymétrie de ψ par rapport à la permutation de deux d'entre eux, une telle fonction d'onde ψ peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater ou d'une combinaison linéaire de déterminants :

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III.17})$$

Le principe variationnel conduit alors, après transformation unitaire, à un jeu d'équations à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{III.18})$$

où $V_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree et $V_x(\vec{r})$ est défini par :

$$V_x(\vec{r}) = \sum_n \varepsilon_n - E_H - E_x + E_z \quad (\text{III.19})$$

avec

$$E_H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\zeta_i, \zeta_j) \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \int \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (\text{III.20})$$

Le terme d'échange prend en considération le fait que des électrons de même spin ont tendance à s'éviter en raison du principe d'exclusion de Pauli ; des électrons de spins opposés ne sentiraient donc pas cette interaction. Ceci aura pour tendance de faire baisser l'énergie totale, puisque la répulsion électrostatique diminue. L'énergie d'échange permet également de compenser rigoureusement l'énergie non physique d'auto-interaction d'un électron avec sa propre densité de charge (énergie de self-interaction), compris dans le terme de Hartree.

L'énergie de Hartree-Fock E_{HF} et l'énergie de Hartree E_H sont plus élevées que l'énergie de l'état fondamental E_0 , ceci est dû au principe variationnel. Bien que l'énergie E_{HF} permette la prise en compte partielle des interactions d'échange, elle néglige complètement les effets de corrélations entre les électrons, qui abaissent encore l'énergie de l'état fondamental. Plusieurs méthodes ont été développées pour aller au-delà de la méthode Hartree-Fock et tenir compte des corrélations électroniques comme la théorie des perturbations de Moller-Plesset ou la méthode multiconfigurationnelle, etc... Ces méthodes post-Hartree-Fock offrent en général des résultats en très bon accord avec les observations expérimentales mais au prix de temps de calcul très lourds restreignant leurs champs d'applications. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de résolution de l'équation mono

électronique rigoureusement juste et permet d'étudier aussi bien des systèmes simples de petites tailles que des systèmes infinis qui sont nettement plus complexes. Dans la section suivante, nous montrerons les principaux fondements de cette théorie, les approximations qui lui sont liées et sa mise en œuvre dans un code de calcul numérique.

III-6. La Théorème de la Fonctionnelle de la Densité

III-6.1 Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La solution de l'équation (III.2) consiste à trouver une fonction à $3N$ (où N représente le nombre d'électrons du système - ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille élémentaire pour un système cristallin). Dans le formalisme de la DFT, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3N$ aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, c'est-à-dire 3. La densité de charge de l'état fondamental est une fonction à une variable liée à la fonction d'onde par la relation.

$$\rho(\vec{r}) = N \int dr_2 \dots dr_N |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \quad (\text{III.21})$$

Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.

III-6.1.a Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe \hat{v}_{ext} et la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ (c'est-à-dire : $\rho(\vec{r}) \leftrightarrow \hat{v}_{ext}$, permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième).

L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit : $E = E[\rho(\vec{r})]$.

En d'autres termes, le but de la DFT n'est pas d'obtenir une bonne approximation sur la fonction d'onde de l'état fondamental du système, mais plutôt d'exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité, sans se préoccuper de la fonction d'onde. Le fait de démontrer que toutes les observables d'un système à plusieurs électrons sont fonctionnelles uniques de la densité électronique est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Un exemple du potentiel externe v_{ext} est le potentiel v_{ei} . Celui-ci s'écrit comme la somme de potentiels à un corps, représentant l'interaction d'un électron avec le réseau cristallin. La conséquence de ce théorème est que l'énergie de l'état fondamental peut maintenant s'écrire comme une fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{v}_{e-e} + \hat{v}_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{III.22})$$

La densité exacte de l'état fondamental peut être obtenue par minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$:

$$E_0 = \min_n E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.23})$$

Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn. Ce théorème est à la base de la DFT et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons, N , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental: $O = O[\rho(\vec{r})]$. De ce fait, contrairement à la méthode Hartree-Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\rho(\vec{r})$ dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :

$$\rho(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow |\psi[\rho(\vec{r})]\rangle \Rightarrow O[\rho(\vec{r})] = \langle \psi[\rho(\vec{r})] | \hat{O} | \psi[\rho(\vec{r})] \rangle$$

Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow) : $E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$.

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ dans un potentiel externe donné $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ selon l'expression:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{v}_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.24})$$

La partie de la fonctionnelle énergie qui n'est pas liée au potentiel externe,

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{v}_e | \psi \rangle \quad (\text{III.25})$$

III-6.1.b Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\frac{\theta E(\psi)}{\theta \psi} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left. \frac{\theta E[\rho(\vec{r})]}{\theta[\rho(\vec{r})]} \right|_{\rho_0(\vec{r})} \quad (\text{III.26})$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système. Ce deuxième théorème peut être énoncé comme suit :

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe \hat{v}_{ext} . Pour un potentiel \hat{v}_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à rechercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$ (relation (III.22)), sachant que les densités par rapport auxquelles on minimise doivent vérifier la contrainte de conservation du nombre total de particules.

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad \text{et} \quad n(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{III.27})$$

Ce problème peut être résolu en faisant appel aux multiplicateurs de Lagrange :

$$G[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \quad (\text{III.28})$$

La contrainte devient dans ce cas : $G[\rho(\vec{r})] = 0$ et si l'on introduit une fonction auxiliaire $A[\rho(\vec{r})]$ telle que :

$$A[\rho(\vec{r})] = E[\rho(\vec{r})] - \mu G[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.29})$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\theta A[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\theta A[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} \theta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (\text{III.30})$$

Soit :

$$\theta \{E[\rho(\vec{r})] - \mu [\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N]\} = 0 \quad (\text{III.31})$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho(\vec{r})]$:

$$\begin{aligned} \frac{\theta A[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} &= \frac{\theta}{\theta \rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} \\ &= \frac{\theta E[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} - \mu \frac{\theta}{\theta \rho(\vec{r})} [\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}] \\ &= \frac{\theta E[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} - \mu \end{aligned} \quad (\text{III.32})$$

Si l'on remplace l'expression (III.32) dans l'expression (III.30), il vient :

$$\begin{aligned} \theta A[\rho(\vec{r})] &= \int \left[\frac{\theta E[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} - \mu \right] \theta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \\ \Leftrightarrow \int \frac{\theta A[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} \theta \rho(\vec{r}) d\vec{r} &= \mu \theta \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ \Leftrightarrow \frac{\theta A[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} &= \mu \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

Il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[\rho(\vec{r})]$. D'après l'équation (II.34), cette dérivée fonctionnelle s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\theta A[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} = \hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \frac{F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.34})$$

En remplaçant l'équation (III.33) dans l'expression (III.32), on obtient :

$$\mu = \frac{\theta E[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} = \hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \frac{F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.35})$$

dans laquelle la quantité μ représente le potentiel chimique électronique du système, qui sera ajusté jusqu'à ce que la condition (III.16) soit satisfaite. Cette équation, de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme DFT. Elle montre que le potentiel

externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ est uniquement déterminé par la densité de l'état fondamental (ou par n'importe laquelle d'entre elles, si l'état fondamental est dégénéré).

En résumé, dans le cadre de la DFT, la recherche de l'état fondamental revient a priori à minimiser la fonctionnelle de la densité sous la contrainte. L'analyse menée dans cette section a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, la forme de cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [5] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

III-6.2. Les équations de Kohn et Sham

La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interactions peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interactions.

Comme nous l'avons dit précédemment, l'idée d'utiliser la densité électronique en tant que fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas et Fermi [6,7] basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène selon laquelle la densité en un point \vec{r} n'est pas influencée par la densité au point $(\vec{r}+d\vec{r})$. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient en effet déjà tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans le fait que la précision obtenue était inférieure à celle de la méthode Hartree-Fock dans la mesure où le terme d'échange-corrélation n'était pas représenté. Dirac [8] a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. Par ailleurs, l'expression de l'énergie cinétique en fonction de la seule densité électronique était insuffisante et ne lui permettait pas de rendre compte de manière satisfaisante de la distribution électronique qui aurait nécessité de considérer également le gradient de la densité pour traduire les variations rapides de la densité dans cette distribution de charge. C'est finalement l'approche proposée par Kohn et Sham qui s'est imposée, étant donné que le seul

terme qu'elle laisse indéterminé constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système, c'est-à-dire le terme d'échange-corrélation, et dont elle fournit une approximation. Cette approche est constituée de deux approximations permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable d'un point de vue pratique :

1° le système réel étudié est redéfini comme un système de fermions fictifs sans interaction et de même densité $[\rho(\vec{r})]$ que celle caractérisant le système réel, de façon à faire apparaître les termes d'interaction inter-électronique comme des "corrections" aux autres termes.

2° des orbitales mono-particules sont introduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de façon plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

III-6.3. Transformation du système réel interactif en un système fictif non interactif

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ (III.25) est universelle (valable quel que soit le système étudié) en ce sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe $\hat{v}_{ext}[\rho(\vec{r})]$. Elle contient une composante d'énergie cinétique des électrons, $\hat{T}_e[\rho(\vec{r})]$, et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons $\hat{v}_{ee}[\rho(\vec{r})]$. La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules N soit préservé (III.27) fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, n'est pas connue en pratique et, de manière à transformer cette relation en un outil utile, Kohn et Sham [6] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif originel en un auxiliaire, non interactif.

L'approche de Kohn-Sham réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs (système d'électrons indépendants) placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Pour ce système fictif de particules de type fermions non interactifs, le théorème de Hohenberg et Kohn s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif

caractérisé par la même densité que celle du système réel, l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge (c'est-à-dire le terme d'Hartree) est une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter-électronique non fournie à partir du système non interactif, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + v_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.36})$$

avec

$$v_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.37})$$

et

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{III.38})$$

où F_{HK} est une fonctionnelle correspondant à la composante d'Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron. Plus précisément, il s'agit d'une moyenne temporelle puisque la densité est considérée comme étant statique.

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est appelée énergie d'échange-corrélation qui prend en considération les effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif, incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique c'est-à-dire :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (v_{ee}[\rho(\vec{r})] + v_H[\rho(\vec{r})]) \quad (\text{III.39})$$

de sorte que l'approche de Kohn-Sham consiste à confiner l'ignorance initiale de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ entière dans un terme unique de faible amplitude : $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. La différence entre l'énergie cinétique réelle, $T[\rho(\vec{r})]$, et l'énergie des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $T_s[\rho(\vec{r})]$, étant relativement faible, est fréquemment négligée, expliquant l'appellation d'énergie d'échange corrélation donnée à la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ qui traduit uniquement la différence entre l'énergie coulombienne du système réel, $v_{ee}[\rho(\vec{r})]$, et l'énergie coulombienne des fermions non interactifs de Kohn-Sham, $v_H[\rho(\vec{r})]$, c'est-à-dire :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \simeq v_{ee}[\rho(\vec{r})] - v_H[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.40})$$

Ce formalisme apporte de ce fait une importante simplification conceptuelle concernant la minimisation de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ (en tenant compte de la contrainte donnée par la conservation du nombre total de particules pour obtenir les propriétés physiques et chimiques du système réel à l'état fondamental).

III-6.4. Formulation de l'énergie cinétique en utilisant une approche orbitale

La formulation exacte de l'énergie cinétique, T , pour le système à l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_{i=1}^N \rho_i \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i \right| \psi_i \right\rangle \quad (\text{III.41})$$

Où les ψ_i sont les spin-orbitales naturelles et ρ_i leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition : $0 \leq \rho_i \leq 1$.

Kohn et Sham ont ainsi mis à profit le système fictif de fermions non-interactifs pour décrire l'énergie cinétique qui est également selon le premier théorème de Hohenberg et Kohn, une fonctionnelle de la densité :

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \rho_i \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i \right| \psi_i \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.42})$$

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT (III.24) s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn, selon l'équation (III.31) :

$$\mu = v_s(\vec{r}) + \frac{\theta T_s[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.43})$$

dans laquelle les électrons indépendants, d'énergie $T_s[\rho(\vec{r})]$, ne sont soumis qu'au potentiel extérieur $v_s(\vec{r})$ ou effectif, formulé en tant que fonctionnelle de la densité électronique :

$$\begin{aligned} v_s(\vec{r}) &= v_s[\rho(\vec{r})] \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\theta E_H[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} + \frac{\theta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\theta \rho(\vec{r})} \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{III.44})$$

Où

- $v_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree :

$$v_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{III.45})$$

- la densité du système auxiliaire est déterminée par les N énergies orbitales les plus basses :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{III.46})$$

Au sein du modèle de particules de type fermions non interactives, la densité électronique peut être décrite comme une somme de densités mono-particule. L'approche de Kohn-Sham réduit ainsi le problème "à plusieurs électrons" en des équations mono-électroniques.

- et $v_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation :

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.47})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par différentiation de l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ par rapport à la densité $\rho(\vec{r})$. Ainsi on a ($v_{xc}(\vec{r}) = v_{xc}[\rho(\vec{r})]$), signifiant que le potentiel d'échange-corrélation, qui contient, outre que l'échange et la corrélation électronique, tous les effets "multi corps" (ou à plusieurs corps), est uniquement fonction de la densité de charge $\rho(\vec{r})$. Celle-ci n'est pas connue

exactement, le choix d'une fonction d'échange-corrélation approximative constitue la principale limitation de la DFT dans l'approche Kohn-Sham.

L'équation (III.44) est identique à celle issue des théorèmes de Hohenberg et Kohn (III.23) à la différence près que le système considéré dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est un système de fermions non-interactifs se déplaçant dans un potentiel effectif $v_s(\vec{r})$. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de cette approche de Kohn-Sham est ainsi de la forme :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \vec{r}_i + v_s(\vec{r}) \right]}_{\hat{H}_{KS}} |\psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad (\text{III.48})$$

Les équations ((III.23)-(III.27)) correspondant aux équations de Kohn-Sham peuvent se résumer dans la Figure III.1.

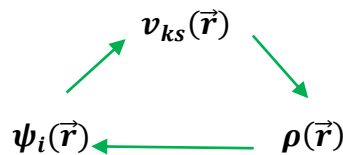


Figure III.1 : Résolution auto-cohérente du système d'équations de Schrödinger à un corps.

Le coût de la résolution des équations de Kohn-Sham est formellement en $(N)^3$ et cette caractéristique implique que la DFT est beaucoup plus appropriée pour le traitement des systèmes étendus (molécules de taille importante, solides) comparativement au formalisme Hartree-Fock dont le coût est exponentiel vis-à-vis du nombre d'électrons.

III-7. Fonctionnelle d'échange et corrélation (XC)

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

Trois catégories d'effets résultent des interactions entre les électrons :

1. L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe d'exclusion de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Ψ .
2. La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $1/|r-r'|$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.
3. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self-interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

III-7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{III.49})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.50})$$

Avec $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [8]

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [9] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [10] et par Perdew et Zunger [11] pour aboutir à une forme analytique de $E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$.

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bandes d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolant de Mott-Hubbard ou isolant à transfert de charge sont prédits métalliques.

III-7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) [12-13] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et corrélation ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (\text{III.51})$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [14-15] et Perdew, Burke et Ernzerhof [16-17].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les

modules de compressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

III-7.3. Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin : ρ^σ est différente de $\rho^{-\sigma}$ qui représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{III.52})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho^\sigma(\vec{r}), \rho^{-\sigma}(\vec{r}), \nabla\rho^\sigma(\vec{r}), \nabla\rho^{-\sigma}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{III.53})$$

III-7.4 L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE)

L'approximation PBE [18] est la nouvelle version de l'approximation GGA dont l'énergie d'échange peut être déterminée comme une intégrale de la densité d'échange :

$$E_x^{PBE}(\vec{r}) = \int dr \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) \quad (\text{III.54})$$

où $s = |\nabla|(2k_F\rho)$ est la réduction de gradient avec $k_F = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$.

$$\varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) \times F_x^{PBE}(s(\vec{r})) \quad (\text{III.55})$$

$$F_x^{PBE}(s) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(S, y) \quad (\text{III.56})$$

où $J^{PBE}(S, y)$ est la partie d'échange de la fonctionnelle PBE.

III-8. Le théorème de Bloch et les d'ondes planes

Les états propres de l'équation de Schrödinger pour une particule indépendante, dans un système où les électrons baignent dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, telle que les équations de Kohn et Sham, satisfont les équations aux valeurs propres :

$$\hat{H}_{eff}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = [-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{III.57})$$

Dans un système périodique (cristal), le potentiel effectif à la périodicité du cristal peut être exprimé à l'aide des séries de Fourier :

$$V_{eff}(\vec{r}) = \sum V_{eff}(G_m) \exp(iG_m \cdot \vec{r}) \quad (\text{III.58})$$

où G_m sont les vecteurs du réseau réciproque, ainsi

$$V_{eff}(G) = \frac{1}{\Omega_{sell}} \int V_{eff}(\vec{r}) \exp(-iG \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.59})$$

et Ω_{sell} est le volume de la maille primitive. Compte tenu de la symétrie de translation, il convient que les états soient orthogonaux et régis par les conditions aux limites du cristal (volume infini). Dans ce cas les fonctions propres de KS sont régies par le théorème de Bloch: elles auront deux nombres quantiques; le vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin (BZ) et l'indice de bande i (plus le spin dans le cas des matériaux magnétiques), et ainsi peuvent être exprimées par un produit d'une onde plane $\exp(iK\vec{r})$ et d'une fonction périodique :

$$\begin{aligned} \psi_{i,k}(\vec{r}) &= \exp(ik \cdot \vec{r}) u_{i,k}(\vec{r}) \\ u_{i,k}(\vec{r} + \vec{R}) &= u_{i,k}(\vec{r}) \\ R &= \sum n_i a_i \quad n_i = 1 \dots \dots \dots N_i \end{aligned} \quad (\text{III.60})$$

R sont des vecteurs de l'espace direct, définis par a_i avec $i \in \{1,2,3\}$ et N_i le nombre de cellules primitives dans chaque direction ($N_i \rightarrow \infty$ dans le cas du cristal idéal). La résolution de l'équation (III.60) revient à développer la fonction périodique $u_{i,k}(\vec{r})$ dans une base de fonctions dépendantes des points k ;

$$\begin{aligned} \{\phi_j^k(\vec{r}) \mid j = 1 \dots \dots N_{bas}(k)\} \\ u_{i,k}(\vec{r}) = \sum_j C_{i,k}^j \phi_j^k(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{III.61})$$

La fonction d'onde ϕ_j^k est développée dans un espace à dimensions infinies, ceci signifie que j devrait être en principe infini. Cependant, en pratique on travaille avec un ensemble limité de fonctions de base, ainsi la description de ϕ_j^k ne sera qu'approximative. Une fois cette base sélectionnée, il suffit de résoudre le système :

$$\sum_j H_{m,m'} C_{i,m'}(k) = \varepsilon_i(k) C_{i,m}(k) \quad (\text{III.62})$$

où

$$H_{m,m'}(k) = \left\langle \phi_{m,k}^j \mid \hat{H}_{eff} \mid \phi_{m',k}^j \right\rangle \quad (\text{III.63})$$

Pour chaque point k correspond un ensemble d'états propres, ayant l'étiquette $i = 1, 2, \dots$, obtenus par diagonalisation de l'Hamiltonien (III.57).

III-8.2. Les pseudopotentiels

III-8.2.1. Introduction

La DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'ondes pour

la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'ondes prises comme base. Parmi elles les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [19], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [19-20] applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [21]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [22] : les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et les orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeurs dans le temps de calcul. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [23].

La majeure partie des propriétés physiques et chimiques d'un atome sont dues aux recouvrements des fonctions d'ondes des électrons les moins localisées, essentiellement les électrons situés dans la bande de valence. Par contre, les électrons les plus proches du noyau, appelés électrons du « cœur », extrêmement localisés, ne participent pas aux liaisons chimiques et sont faiblement perturbés par le potentiel effectif de Kohn-Sham. Ces électrons sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes et donc des ressources informatiques importantes. De ce fait on va considérer que les électrons du cœur restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. L'approximation des pseudopotentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur.

III-8.2.2. Fondements

L'approche du pseudopotentiel dans sa formulation initiale [24] prend ses origines dans la méthode OPW, dans laquelle les fonctions d'onde de valence exactes sont développées en utilisant une base d'ondes planes orthogonalisées avec les états du cœur :

$$\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \langle \psi_{\vec{k}}^c | \psi_{\vec{k}}^v \rangle \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \quad (\text{III.64})$$

La somme est sur toutes les fonctions d'onde de cœur $\psi_{\vec{k}}^c(\vec{r})$. $\phi_{\vec{k}}^v$ est la partie onde plane de ce développement :

$$\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_c c_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{III.65})$$

\vec{G} désigne les vecteurs translation du réseau réciproque.

La fonction de valence exacte ψ_k^v est une solution de l'équation de Schrödinger pour la valeur propre ε_k^v :

$$\hat{H}\psi_k^v = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla + V_{eff}(\vec{r}) \right) \cdot \psi_k^v = \varepsilon_k^v \cdot \psi_k^v \quad (\text{III.66})$$

En substituant la fonction d'onde (III.65) dans l'équation (III.67), on obtient :

$$\hat{H}\phi_k^v - \sum_c \langle \psi_k^c | \phi_k^v \rangle \hat{H}\psi_k^c = \varepsilon_k^v (\phi_k^v - \sum_c \langle \psi_k^c | \phi_k^v \rangle \psi_k^c) \quad (\text{III.67})$$

En désignant par ε_k^c les valeurs propres des fonctions de cœur solutions exactes de l'équation de Schrödinger $\hat{H}\psi_k^c = \varepsilon_k^c \psi_k^c$, l'équation (III.68) peut alors s'écrire sous la forme d'une équation de Schrödinger effective à laquelle doit satisfaire ϕ_k^v , la partie de la fonction de Bloch qui peut être approximée par une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$(\hat{H} + \hat{V}^R) \phi_k^v = \varepsilon_k^v \phi_k^v \quad (\text{III.68})$$

L'opérateur \hat{V}^R contient les termes associés aux fonctions de cœur centrées sur le site atomique \vec{R} :

$$\hat{V}^R \psi_{\vec{R}} = \sum_c (\varepsilon_k^v - \varepsilon_k^c) \langle \psi_k^c | \psi_{\vec{R}} \rangle \psi_k^c \quad (\text{III.69})$$

Le pseudopotentiel est alors défini comme la somme du potentiel cristallin périodique V_{eff} et de \hat{V}^R :

$$\hat{H} + \hat{V}^R = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla + V^{pseudo} \quad (\text{III.70})$$

Les énergies des états de valence étant supérieures à celles des états de cœur ($\varepsilon_k^v - \varepsilon_k^c > 0$). Ajouter V^R à V_{eff} conduit donc à supprimer partiellement, la partie très attractive de V_{eff} dans la région du cœur et à obtenir un pseudopotentiel à variation beaucoup plus douce, c'est tout l'intérêt de la théorie des pseudopotentiels. L'équation à résoudre s'écrit donc :

$$\left(\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla + V^{pseudo} \right) \phi_k^v = \varepsilon_k^v \phi_k^v \quad (\text{III.71})$$

L'expression (II.69) montre bien que \hat{V}^R ne dépendent pas uniquement de la position \vec{r} mais aussi de l'énergie des états considérés. Ces potentiels sont dits non-locaux. La résolution de l'équation mono-électronique (III.67) est donc remplacée par la résolution de l'équation (III.71), où le potentiel V_{eff} a été remplacé par le pseudopotentiel non-local V_{pseudo} . Les valeurs propres ε_k^v doivent être identiques dans les deux équations. La pseudo-fonction d'onde ϕ_k^v , peut-être développée sur une base d'ondes planes, elle doit être

identique à ψ_k^v dans la région interstitielle, au-delà d'un rayon de coupure R_c . Dans la région de cœur, la pseudo-fonction varie de façon beaucoup plus douce et ne présente plus les fortes oscillations de ψ_k^v .

III-8.2.3. Exemple de pseudopotentiels

III-8.2.3.a Pseudopotentiel à norme conservée

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un pseudopotentiel à norme conservée ont été proposées par Hamann *et al.* en 1979 [25]. Ce pseudopotentiel doit satisfaire quatre propriétés :

1. Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs : calcul avec tous les électrons et calcul avec le pseudopotentiel correspondent à la même valeur propre de la configuration atomique de référence.

2. La fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure R_c (fig.III.2) :

$$\psi_k^v(\vec{r}) = \phi_k^v(\vec{r}) \quad \text{pour} \quad r > R_c \quad (\text{III.72})$$

3. Les dérivées logarithmiques au rayon R_c des deux types de fonctions d'onde : exacte et pseudisée doivent être identiques :

$$\left. \frac{\partial \ln \psi^v(\vec{r}, \varepsilon^v)}{\partial r} \right|_{r=R_c} = \left. \frac{\partial \ln \phi^v(\vec{r}, \varepsilon^v)}{\partial r} \right|_{r=R_c} \quad (\text{III.73})$$

4. Propriété de la conservation de la norme :

$$\langle \phi_k^v(\vec{r}) | \phi_k^v(\vec{r}) \rangle = \langle \psi_k^c(\vec{r}) | \psi_k^c(\vec{r}) \rangle \quad (\text{III.74})$$

Donc l'intégrale de la densité électronique dans la sphère de rayon R_c pour les deux fonctions d'onde est la même.

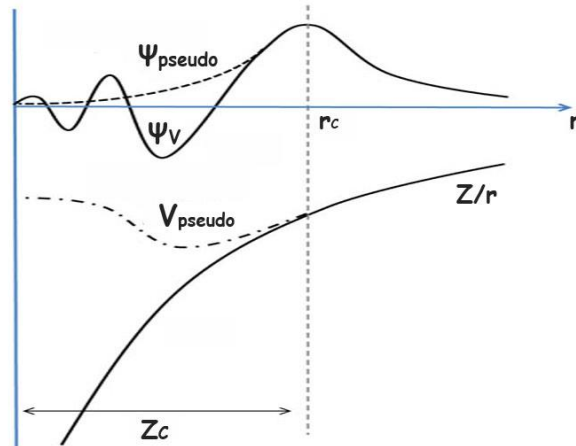


Figure III.2 : Représentation du remplacement d'une fonction d'onde exacte $\psi(r)$ sous électrons et du potentiel associé $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\phi(r)$ et un pseudopotentiel $V^{pseudo}(r)$ [26].

III-8.2.3.b. Pseudopotentiels de Vanderbilt (USPP)

La pertinence du pseudopotentiel utilisé est conditionnée par deux facteurs importants, la précision et la transférabilité d'un côté et la douceur d'un autre. Les pseudopotentiels à norme conservée accomplissent le rôle de la précision, cependant ceci se fait au détriment de la douceur des pseudo-fonctions d'ondes résultantes. L'efficacité de ces derniers est compromise dans certains cas. Notamment quand il s'agit de décrire des orbitales de valence très localisées (états 1s, 2p, 3d, etc. métaux de transition), où un nombre très important de fonctions de base est nécessaire à leurs développements. Une approche différente connue sous le nom de « pseudopotentiel ultra doux », assure la précision des calculs en introduisant une transformation qui reformule le problème dans une base de fonctions lisses, augmentée par une fonction auxiliaire autour de chaque noyau, qui assure la description des variations abruptes de la densité.

La transformation établie par Blöchl [27] et Vanderbilt [28], réécrit le potentiel non local sous une forme nécessitant des fonctions d'onde lisses $\tilde{\phi} = r\tilde{\psi}$ (qui ne vérifient pas la condition de la norme conservée). Dans le schéma proposé par Vanderbilt (Pour des raisons de simplification les indices ps , l , m sont retirés des équations), l'équation de normalisation est réécrite:

$$\Delta Q_{s,s'} = \int_0^{R_c} \Delta Q_{s,s'}(r) dr \quad (\text{III.75})$$

avec

$$\Delta Q_{s,s'}(\vec{r}) = \phi_s^*(\vec{r}) \phi_{s'} - \tilde{\phi}_s^*(r) \tilde{\phi}_{s'}(\vec{r}) \quad (\text{III.76})$$

On définit un nouveau potentiel non local agissant sur $\tilde{\psi}_{s'}$ par :

$$\delta \tilde{V}_{NL}^{US} = \sum_{s,s'} D_{s,s'} |\beta_s\rangle \langle \beta_{s'}| \quad (\text{III.77})$$

avec

$$D_{s,s'} = B_{s,s'} + \varepsilon_{s'} \Delta Q_{s,s'} \quad (\text{III.78})$$

Pour chaque état atomique de référence s , les fonctions lisses $\tilde{\psi}_s$ sont des solutions au problème de valeurs propres généralisé

$$[\hat{H} - \varepsilon_s \hat{S}] \tilde{\psi}_s = 0 \quad (\text{III.79})$$

avec $\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{local} + \delta \tilde{V}_{NL}^{US}$ un opérateur de recouvrement,

$$\hat{S} = \hat{I} + \sum_{s,s'} \Delta Q_{s,s'} |\beta_s\rangle \langle \beta_{s'}| \quad (\text{III.80})$$

différent de la matrice identité \hat{I} seulement près du noyau.

L'avantage lié à la relaxation de la condition "norme conservée" $\Delta Q_{s,s'} = 0$, réside dans le fait que les pseudo-fonctions lisses $\tilde{\psi}_s$ peuvent être formées indépendamment, ceci seulement avec la contrainte $\tilde{\psi}_s(R_c) = \psi_s(R_c)$. Cette résolution permet de choisir un rayon R_c plus large que celui utilisé pour le pseudopotentiel à norme conservée, tout en sauvegardant la précision désirée en ajoutant les fonctions auxiliaires ainsi que l'opérateur de recouvrement \hat{S} .

Dans des calculs impliquant des pseudopotentiels ultra doux (USPP) la condition de normalisation des fonctions propres s'écrit

$$\langle \tilde{\psi}_i | \hat{S} | \tilde{\psi}_{i'} \rangle = \delta_{i,i'} \quad (\text{III.81})$$

et la densité électronique de valence est définie par

$$n_v(\vec{r}) = \sum_i^{occ} \tilde{\psi}_i^*(\vec{r}) \tilde{\psi}_{i'} + \sum_{s,s'} \rho_{s,s'} \Delta Q_{s,s'}(r) \quad (\text{III.82})$$

Où

$$\rho_{s,s'} = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | \beta_{s'} \rangle \langle \beta_s | \psi_i \rangle \quad (\text{III.83})$$

La solution au problème revient à minimiser l'énergie totale

$$E_{totale} = \sum_i^{occ} \left\langle \tilde{\psi}_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{local}^{ion} + \sum_{s,s'} D_{s,s'}^{ion} |\beta_s\rangle \langle \beta_{s'}| \right| \tilde{\psi}_i \right\rangle + E_{Hartree}[n_v] + E_{II} + E_{xc}[n_v] \quad (\text{III.84})$$

Comparé au pseudopotentiel à norme conservée, le pseudopotentiel ultra doux apporte une nette amélioration en termes de précision et de douceur des fonctions d'onde. Cependant cette méthode augmente la complexité du problème et rend les calculs très coûteux.

III-8.2.3.c Le formalisme PAW

Une autre méthode permettant de générer des pseudopotentiels ultra doux est la méthode PAW (Projected Augmented Wave) introduite par Blöch. Cette méthode permet de générer des pseudopotentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstituer la fonction d'onde autour de chaque atome est radiale. La performance de ces pseudopotentiels provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région de cœur et ceci pour de faibles rayons de coupure.

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i |\psi_i^{ps}\rangle c_i + \sum_i |\psi_i\rangle c_i \quad (\text{III.85})$$

Où $\sum_i |\psi_i^{ps}\rangle c_i$ est le développement du ψ^{ps} sur une base de pseudo ondes partielles et $\sum_i |\psi_i\rangle c_i$ est le développement du $|\psi\rangle$ sur une base d'ondes partielles, à l'intérieur des sphères de volume $\Omega_{\vec{R}}$ autour des sites atomiques repérés par \vec{R} . Les coefficients c_i sont des produits scalaires des pseudo-fonctions d'onde et de fonctions de projection localisées dans la région $\Omega_{\vec{R}}$:

$$c_i = \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (\text{III.86})$$

Au final la fonction d'onde exacte $|\psi\rangle$ s'exprime en fonction de la pseudo-fonction $|\psi^{ps}\rangle$ par :

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i (|\phi_i\rangle - |\phi_i^{ps}\rangle) \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (\text{III.87})$$

On ne travaille ici qu'avec trois objets :

1. les ondes partielles $|\phi_i\rangle$, obtenues par intégration radiale de l'équation de Schrödinger pour les énergies atomiques ε_i et qui sont orthogonales aux fonctions du cœur.

2. La pseudo onde partielle $|\phi_i^{ps}\rangle$ qui coïncide avec l'onde partielle exacte à l'extérieur de la région du cœur.

3. La fonction de projection $|p_i\rangle$ de chaque onde partielle, localisée dans la région $\Omega_{\vec{R}}$ et qui satisfait à la relation $\langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle = \delta_{ij}$

III-9. Les fonctionnelles hybrides

Toutefois, les fonctionnelles à base de LDA, GGA et PBE présentent quelques anomalies. Les électrons des états d et f ne peuvent pas être traités correctement en raison de l'insuffisance des corrélations électroniques et les effets relativistes. Pour surmonter ces problèmes, en 1993, Becke suggère de prendre en compte une fraction d'échange exacte Hartree-Fock dans l'expression de $E_{xc}[n]$. [29] La contribution d'échange étant plus importante en valeur absolue que la partie corrélation, l'utilisation de l'expression d'échange exacte à la place d'une fonctionnelle approchée dépendant explicitement de la densité semble plus appropriée. La justification théorique de ce point provient de la relation dite de connexion adiabatique : introduisant un paramètre $\lambda \in [0; 1]$ définissant l'intensité de l'interaction entre les électrons, il est possible d'écrire l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 U_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (\text{III.88})$$

Où U_{ncl}^λ représente l'ensemble des contributions non classiques à l'énergie totale. A $\lambda = 0$ les électrons sont sans interactions, et seule la partie échange, due à l'antisymétrie de la fonction d'onde, intervient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation. Sa valeur est calculée de manière exacte à partir du déterminant de Slater. Pour $\lambda = 1$, les électrons interagissent et la valeur de E_{xc} n'est pas connue. Les fonctionnelles LDA ou GGA sont cependant de bonnes approximations de sa valeur.

III-9.1. La fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)

Les nouvelles fonctionnelles hybrides utilisent l'échange et corrélation de la fonctionnelle PBE. Le nouveau système hybride peut être exprimé sous forme linéaire en utilisant un coefficient de mélange $a = 1/4$ obtenu à partir de la théorie de perturbation [30].

$$E_{xc}^{PBE0} = a E_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (\text{III.89})$$

où E_{xc}^{PBE0} est l'échange et corrélation de PBE, E_x^{PBE} est la partie d'échange de PBE, E_c^{PBE} est la partie corrélation de PBE et E_x^{HF} est l'échange de HF (Hartree-Fock). Il est important de tenir compte de l'échange de la fonctionnelle PBE0 :

$$E_x^{PBE0} = a E_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} \quad (\text{III.90})$$

En outre chaque composante de fonctionnelle d'échange est divisée en courte portée (**Short Range**) et longue portée (**Long Range**).

$$E_x^{PBE0} = a E_x^{HF,SR}(\omega) + a E_x^{HF,LR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,SR}(\omega) - E_x^{PBE,LR}(\omega) \quad (\text{III.91})$$

En utilisant le paramètre de Hartree-Fock $\omega = 0.15$ les longues portée de PBE et les contributions d'échange HF s'annulent mutuellement et nous obtenons une nouvelle fonctionnelle hybride connue comme Heyd, Scuseria et Ernzerhof (HSE) [31,32] et les nouvelles fonctionnelles hybrides peuvent être écrites comme suit.

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HS,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (\text{III.92})$$

Pour la fonctionnelle HSE06, les paramètres sont $\alpha = \frac{1}{4}$ et $\omega = 0.207 \text{ \AA}^{-1}$, ce dernier a été déterminé par un compromis entre la vitesse et la précision d'un ensemble de molécules [31].

III-10. Les propriétés optiques :

Les procédés optiques tels que l'absorption, la réflexion et la transmission sont observés dans les solides. Ces processus peuvent être quantifiés en un certain nombre de paramètres qui peuvent être décrits par les propriétés des systèmes à l'échelle microscopique et macroscopique. Dans cette section, nous présentons les processus optiques à un niveau microscopique. Au niveau de la mécanique quantique, la fonction diélectrique complexe est étroitement liée à la structure de bandes. L'expression de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon_2(\omega)$ a été dérivée de la méthodologie PAW par une sommation sur les bandes de conduction [33,34].

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_q \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2W_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \langle u_{cK+e_1q} | u_{vk} \rangle \langle u_{cK+e_2q} | u_{vk} \rangle^* \quad (\text{III.93})$$

où les indices c et v réfèrent à la bande de conduction et la bande de valence respectivement, u_{cK+e_1q} et u_{cK+e_2q} sont la partie périodique des orbitales de la cellule au k -point k , e_1 et e_2 sont les composantes de vecteur unitaire, e est la charge élémentaire, Ω est le volume de la zone de Brillouin, ϵ_{vk} et ϵ_{ck} sont les niveaux d'énergie.

Dans l'équation ci-dessus les transitions sont fabriquées à partir des états occupés et des états inoccupés dans la première zone de Brillouin, les vecteurs d'ondes k sont fixés. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique d'analyse sont reliées par la relation Kramers-Kronig.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2 - i\eta} d\omega' \quad (\text{III.94})$$

L'équation de la réflectivité est donnée par,

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{III.95})$$

Les spectres de perte d'énergie $L(\omega)$, l'indice de réfraction n et la formule du coefficient d'extinction K sont présentés ci-dessous.

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.96})$$

$$n = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.97})$$

$$K = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.98})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ peut être déduit de l'indice d'extinction $k(\omega)$:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad (\text{III.99})$$

La transmittance et l'absorbance sont reliés par l'équation suivante :

$$T(\omega) = 10^{-\alpha} \quad (\text{III.100})$$

III-10.1. Constante diélectrique statique

Au cours de la dernière décennie, les calculs théoriques des effets locaux sur la constante diélectrique statique ont été mises en œuvre dans différents codes *ab initio*. La réponse linéaire du système est soumise à petite perturbation, la relation entre le potentiel de la perturbation externe et le potentiel total est donné par l'inverse de la fonction diélectrique statique dans un espace réciproque $\propto \varepsilon^{-1}$. L'expression générale de la théorie des perturbations comme [34]

$$|\nabla_{\mathbf{k}} \tilde{u}_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle = \sum_{n' \neq n} \frac{|\tilde{u}_{n'\mathbf{k}}\rangle \langle \tilde{u}_{n'\mathbf{k}} | \frac{\partial [H(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n\mathbf{k}} S(\mathbf{k})]}{\partial \mathbf{k}} | \tilde{u}_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{n'\mathbf{k}}} \quad (\text{III.101})$$

La variation de DFPT (Density Functional Perturbation Theory) peut être déterminée par l'équation linéaire de Sternheimer [35] est

$$(H(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n\mathbf{k}} S(\mathbf{k})) |\nabla_{\mathbf{k}} \tilde{u}_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle = - \frac{\partial [H(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n\mathbf{k}} S(\mathbf{k})]}{\partial \mathbf{k}} | \tilde{u}_{\mathbf{n}\mathbf{k}}\rangle \quad (\text{III.102})$$

III-10.2. La transition directe Inter-bande

La probabilité de transition est faite entre électrons et photons seulement au même point \mathbf{k} de bandes de valence et de conduction.

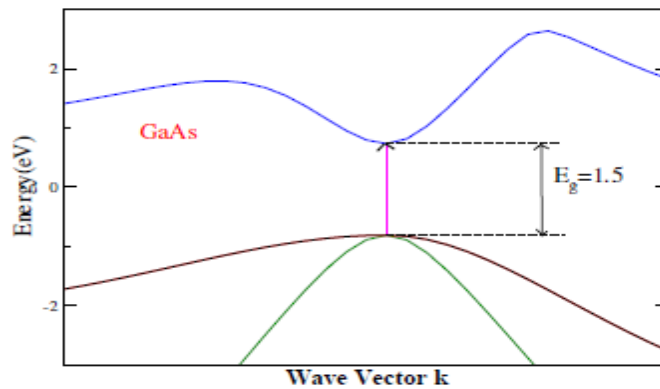


Figure III.3 : La transition de bande directe

III-10.3. La transition indirecte Inter-bande

La probabilité de transition est faite entre électrons et photons.

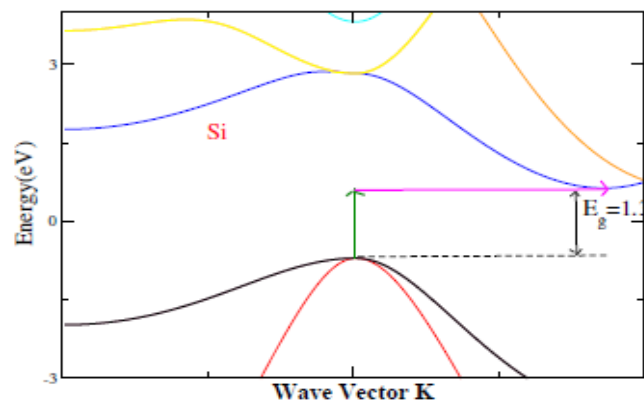


Figure III.4 : La transition de bande indirecte.

III.11. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

Dans nos travaux nous avons utilisé le code VASP [36-38] pour étudier les propriétés électroniques et optiques du VO₂ dans le cadre de la DFT. Il est réputé pour sa bonne parallélisation ce qui permet le calcul sur des systèmes de plus d'une centaine d'atomes. Il offre une précision et une efficacité pour la simulation numérique *ab initio* et pour cette raison il est devenu un code largement utilisé.

Le VASP utilise des fonctions d'onde qui sont développées sur une base d'ondes planes adaptées aux calculs périodiques et qui présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant le PAW. Blöchl [27] et Kresse *et al.* [36] ont montré que la méthode PAW est particulièrement bonne pour les oxydes de métaux de transition, lanthanides et

actinides. Nous avons donc utilisé la méthode PAW pour l'ensemble de nos travaux. Dans la bibliothèque fournie avec le code, pour décrire les noyaux atomiques, on trouve les pseudopotentiels de type PAW-PBE.

Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique. Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points k dans le VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [39] est utilisée. L'intégration des états occupés peut être réalisée par la méthode des tétraèdres (Jepsen *et al.* [40]), avec les corrections de Blöchl *et al.* [41].

Le code VASP fait appel à des algorithmes de type gradient conjugué pour relaxer les structures. Dans la pratique, pour relaxer une structure atomique, on minimise les forces d'Hellmann-Feynman jusqu'à ce que les forces résiduelles sur chaque atome deviennent inférieures à $0,08 \text{ eV/\text{Å}}$.

Nous avons utilisé la GGA-PBE [18] et la fonctionnelle HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) [31-32] avec polarisation de spin comme approximations pour le terme d'échange et de corrélation.

II.12. Conclusion

Ce chapitre présente les principaux fondements de la DFT-hybride et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT-hybride utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. Dans cette étude, les calculs DFT-hybride ont été réalisés à l'aide d'une approche de type pseudopotentiel. Ses fondements et ses différents exemples ont été décrits. Enfin, le code VASP qui est capable de calculer certaines propriétés physiques d'un système atomique fini a été présenté.

III.13. Références

- [1] A.D. Becke, *The Journal of Chemical Physics*, **98** (1993) 1372-1377.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87** (1927), 457-484.
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24** (1928), 89, 111, 426.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964), B864-B871.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133-1138.
- [6] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (1927) 542.
- [7] E. Fermi, *Z. Physik* **48** (1928) 73.
- [8] P.M.A. Dirac, *Proc. Roy. Soc (Londres)* **123** (1929), 714-733.
- [9] D.M. Ceperly, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980), 566-569.
- [10] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58** (1980), 1200-1211.
- [11] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981), 5048-5079.
- [12] J.P. Perdew, P. John, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), 1665-1668.
- [13] J.P. Perdew, *Physica B* **172** (1991), 1-6.
- [14] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 6671-6687.
- [15] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4978-4978.
- [16] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996), 3865-3868.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 1396-1397.
- [18] P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, (1996) 9982.
- [19] J.C. Slater, *Volume 2*, Ch. **8** (1965).
- [20] C. Herring, *Phys. Rev.* **57** (1940), 1169-1177.
- [21] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51** (1937), 846-851.
- [22] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12** (1975), 3060-3083.
- [23] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979), 662-665.
- [24] J.C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116** (1959), 287-294.
- [25] R.P. Feynman, *Phys. Rev.* **56** (1939) 340-343.
- [26] M. Payne, M. Teter, D. Allan, T. Arias, J. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045-1097.
- [27] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50** (1994), 17953-17979.
- [28] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892-7895.
- [29] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98** :**1372**, (1993) 20.
- [30] "python.rice.edu/~guscus/preprints/J_Heyd_Thesis.pdf"
- [31] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *The Journal of Chemical Physics*, **118** (2003) 8207-8215.
- [32] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *The Journal of Chemical Physics*, **124** (2006) 219906.
- [33] R. Ahuja, S. Auluck, J.M. Wills, M. Alouani, B. Johansson, O. Eriksson, *Physical Review B*, **55** (1997) 4999-5005.
- [34] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Physical Review B*, **73** (2006) 045112.

- [35] R.M.Sternheimer *Phys. Rev.* **96**, (1954) 951.
- [36] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59** (1999), 1758-1775.
- [37] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6** (1996) 15-50.
- [38] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169-11186.
- [39] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976), 5188-5192.
- [40] O. Jepsen, O.K. Andersen, *Solid St. Commun.* **9** (1971), 1763-1767.
- [41] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B.* **49** (1994), 16223-16233.

Chapitre IV

Résultats et discussions

PLAN DU CHAPITRE IV

IV.1. Etude de dioxyde de vanadium	66
IV.1.1. Détails de calcul.....	66
IV.1.2. Propriétés structurales.....	67
IV.1.3. Propriétés électroniques.....	69
IV.1.4. Propriétés optiques	70
IV.2. Etude du dopage du M_1 -VO ₂	71
IV.2.1. Propriétés structurales.....	71
IV.2.2. Stabilité énergétique.....	72
IV.2.3. Propriétés électroniques.....	74
IV.2.3.1. dopage au Mg.....	75
IV.2.3.2. dopage au F.....	76
IV.2.3.3. co-dopage au Mg\F.....	77
IV.2.4. Propriétés optiques.....	78
IV. 3. Conclusion.....	80
IV.4. Références.....	81

Afin d'étudier l'effet de dopage du VO_2 sur les propriétés optiques dans le spectre visible en vue de ses applications comme revêtements thermochromes nous présentons les résultats concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de vanadium dans le cas pur, dopé $V_{1-x}Mg_xO$, $\text{VO}_{2-\gamma}F_\gamma$ et codopé $V_{1-x}Mg_xO_{2-\gamma}F_\gamma$ avec différentes concentration. A cet effet nous utilisons la fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) pour surmonter la sous-estimation de l'énergie de gap obtenue par les méthodes standard de la DFT (LDA et GGA).

IV.1. Etude du dioxyde de vanadium

IV.1.1. Détails de calcul

Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur les méthodes cellulaires de type ondes planes augmentées (PAW) [1] implantées dans le code VASP [2-4]. Les énergies d'interactions d'échanges et de corrélations sont évaluées par l'approximation de Perdew-Burke-Ernzerh (GGA-PBE) [5] et la fonctionnelle hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [6,7]. Les pseudo-potentiels de Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) ont été utilisés pour décrire les interactions électrons-ions avec les configurations de valence suivantes : **O**: $2s^2 2p^4$ et **V**: $3d^1 4s^2$.

La première étape consiste à optimiser le nombre de points spéciaux « k » pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB) sachant que la convergence a été obtenue pour les deux phases *R*- et *M*₁- VO₂ à partir d'une mèche de $9 \times 9 \times 9$ et $4 \times 6 \times 6$, respectivement, suivant la méthode de Monkhorst et Pack [8]. L'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes modélisant les systèmes étudiés a été obtenue après optimisation : 500 eV. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à $5 \cdot 10^{-6}$ eV. Le choix de ces paramètres permet un compromis entre précision, temps de calcul et capacité de la mémoire.

Dans les conditions normales de température et de pression, le dioxyde de vanadium cristallise dans la phase Monoclinique (*M*₁) du groupe d'espace $P2_1/c$ (D_{2h}^5) [9,10] (Figure IV.1.a).

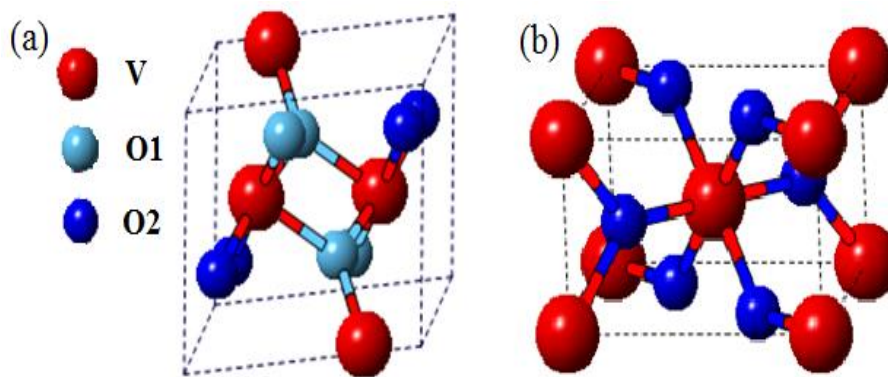


Figure IV.1. Structures cristallographiques du dioxyde de vanadium VO₂ : (a) dans la phase isolante monoclinique (*M*₁), (b) dans la phase métallique de type rutile (*R*).

La maille élémentaire contient quatre unités formulaires dont 4 atomes de vanadium et 8 atomes d'oxygène. Les atomes de vanadium et les atomes d'oxygènes occupent les positions générales de Wyckoff (4e): $\bar{1}(x, y, z)$, $\bar{1}(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$ (Tableau IV.1).

Tableau IV.1 : Positions atomiques de Wyckoff de la structure $M_1\text{-VO}_2$.

Atome	Positions de Wyckoff	Paramètres		
		x	y	z
V	(4e)	0.242	0.975	0.025
O1	(4e)	0.10	0.210	0.200
O2	(4e)	0.39	0.690	0.290

La phase haute température métallique présente une structure de type rutile (R) correspondant à un réseau tétragonal avec le groupe d'espace $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14}) [11,12] (Figure IV.1.b). La maille élémentaire contient deux unités formulaires, les cations (V) occupent les sites de Wyckoff (2a) et les anions (O) les sites (4f): $\bar{\Gamma}(u, u, u)$, $\bar{\Gamma}(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2})$ avec $u=0.3001$ (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Positions atomiques de Wyckoff de la structure $R\text{-VO}_2$.

Atome	Positions de Wyckoff	Les coordonnées (x, y, z)
V	(2a)	(0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0.5)
O	(4f)	(0.3001, 0.3001, 0.3001) (-0.3001, -0.3001, 0.3001) (0.1999, 0.8001, 0.5) (-0.1999, -0.8001, -0.5)

IV.1.2. Les propriétés structurales

La variation de l'énergie en fonction du volume des deux phases étudiées est calculée en utilisant la GGA-PBE et HSE06. Les courbes $E=f(V)$ sont ajustées à l'aide de l'équation d'états de Murnaghan [13] (Figure IV.2):

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

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre, B'_0 est la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre. Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

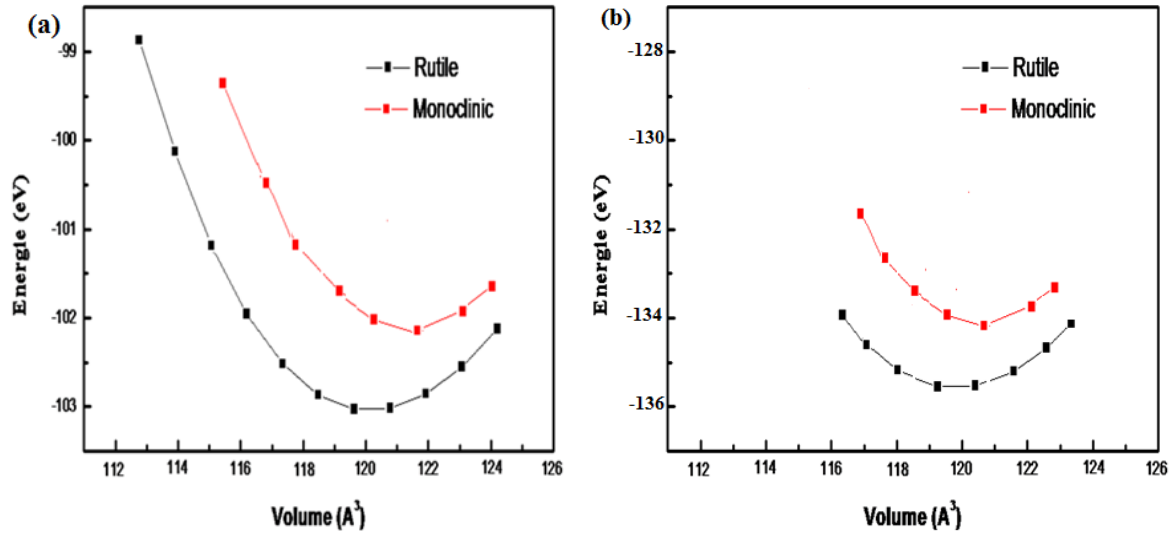


Figure IV.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume est calculée en utilisant (a) GGA-PBE (b) HSE06.

Nous présentons dans le tableau IV. 3 les paramètres de mailles (a, b et c), les volumes ainsi que les modules de compression B_0 des deux phases R - et M_I -VO₂, que nous comparons à des résultats expérimentaux et à d'autres calculs de type DFT de la littérature.

Tableau IV.3: Paramètres de maille, le module de compression B et sa dérivée B' du VO₂.

Systèmes	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(\text{deg})$	$V(\text{Å}^3)$	$B(\text{Gpa})$	B'
M_I-VO₂							
GGA-PBE	5.662	4.631	5.362	121.22	120.53	235.7	6.11
HSE06	5.701	4.616	5.421	121.69	121.38	239	5.33
Theo. ^a	5.629	4.657	5.375	121.56	120.10	237 ^b	6.78 ^b
Exp. ^c	5.751	4.537	5.382	122.64	118.30	--	--
R-VO₂							
GGA-PBE	4.592	--	2.784	--	59.14	248	5.86
HSE06	4.554	--	2.851	--	59.12	251.8	6.12
Theo. ^a	4.580	--	2.724	--	58.60	243 ^b	5.38 ^b
Exp. ^c	4.550	--	2.850	--	59.20	--	--

^a Pseudopotentiel: LDA réf.[14]

^b réf. [15]

^c réf. [16]

Pour les deux phases étudiées, les résultats obtenus par GGA-PBE et HSE06 sont en très bon accord avec les calculs publiés (LDA) et les données expérimentales. De manière globale, l'utilisation des pseudo-potentiels PAW donne de bons résultats. Les différences sont dues essentiellement aux différentes méthodes de calculs.

IV-1.3. Propriétés électroniques

Les densités d'états (DOS) totales de la phase R - et de la phase M_1 -VO₂ avec les états $3d$ de V et les états $2p$ d'O projetés entre -8 eV et 6 eV en utilisant les deux approximations GGA-PBE et HSE06 sont représentées dans la Figure IV. 3. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_f = 0$).

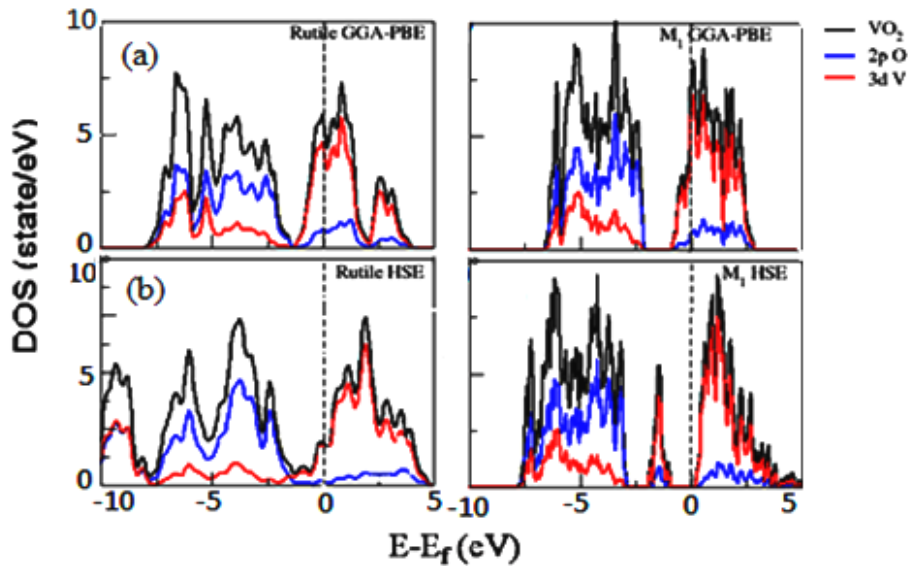


Figure IV.3 : Densités d'états totales et partielles du R - et M_1 -VO₂ obtenues par (a) GGA-PBE et (b) HSE06.

- **GGA-PBE**

Dans la Figure IV.3.a, la valeur du DOS de la phase R est importante autour de niveau de Fermi, justifiant ainsi la nature métallique de cette phase. On explique ceci par le recouvrement entre les deux bandes $d_{||}$ (non-dégénéré) et π^* . Pour la phase monoclinique M_1 ; aucun gap n'est observé au niveau de Fermi. On constate que la GGA-PBE sous-estime la dégénérescence de la bande $d_{||}$ (les corrélations électroniques); de nombreux isolants de Mott sont prédits métalliques par la GGA-PBE, ceci tient au fait que le désaccord et la sous-estimation du gap de Mott croît lorsque le rapport entre la répulsion coulombienne et la largeur de bande croît.

- **HSE06**

Dans la Figure IV.3.b, la DOS de la phase rutile présente une valeur non nulle au voisinage du niveau de Fermi, ce qui veut dire que le composé est métallique. Pour la phase monoclinique, au voisinage de l'énergie de Fermi, on observe une ouverture d'un gap entre les deux états $d_{||}$ et π^* , avec une valeur de 1.02eV (la valeur expérimentale est de 0.6eV).

IV.1.4. Propriétés optiques

Le calcul théorique des propriétés optiques du M_1 -VO₂ stœchiométrique est basé sur l'hybride DFT. Nous constatons qu'au travers la méthode de calcul utilisée dans ce travail, on trouve une valeur du gap qui permet de reproduire des propriétés optiques comparables avec les valeurs expérimentales. S. Hu et *al* [17] ont montré que la fonctionnelle hybride HSE06 donne une description valable des propriétés électroniques et optiques. Nous nous intéressons dans cette étude à la variation du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction des longueurs d'onde du visible. Le coefficient d'absorption peut être déduit de l'indice d'extinction $k(\omega)$ (chapitre III). On rappelle que l'absorption de la lumière par un milieu est définie comme étant la fraction de la lumière absorbée dans une unité de longueur du milieu.

Les parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ et ses dérivées, du M_1 -VO₂ calculées par la fonctionnelle hybride HSE06 sont représentées dans la Figure IV.4.

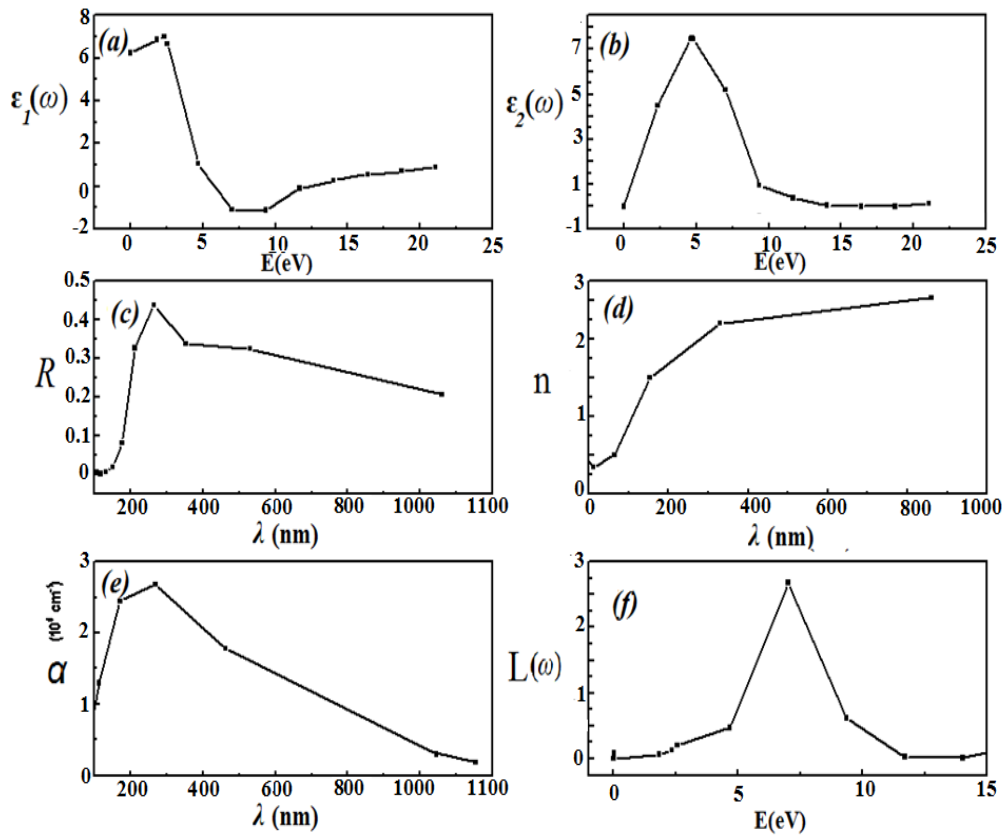


Figure IV.4: La fonction diélectrique avec ses deux parties; (a) réel $\epsilon_1(\omega)$, (b) imaginaire $\epsilon_2(\omega)$, (c) Le coefficient de réflexion (R), (d) indice de réfraction (n), (e) coefficient d'absorption (α) et (f) spectre de perte d'énergie ($L(\omega)$) dans le spectre visible.

D'après les résultats optiques obtenus (Figure IV.4), nous constatons que le calcul du coefficient d'absorption dans le cadre de la hybride DFT (HSE06) est systématiquement proche de celui obtenu expérimentalement [17].

IV.2. Etude du dopage du $M_1\text{-VO}_2$

IV.2.1. Propriétés structurales

L'étude du dopage dans la phase M_1 a été réalisée grâce à la technique de supercellules pour les systèmes $V_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, $\text{VO}_{2-\gamma}\text{F}_\gamma$ et $V_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{2-\gamma}\text{F}_\gamma$. Trois niveaux de dopage ont été considérés : dans le cas de dopage au Mg: $x = \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{V})=0.0625$, 0.125 et 0.25 et de dopage au F : $\gamma = \text{F}/(\text{F}+\text{O})=0.3125$, 0.0625 et 0.125.

Pour le cas de codopage au Mg\F : $x=0.25$ et $\gamma=0.125$, un atome de V (O) est remplacé par un atome de Mg (F) dans la cellule unitaire $M_1\text{-VO}_2$ ce qui correspond à la configuration $\text{V}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{0.875}\text{F}_{0.125}$. Pour $x =0.125$ et $\gamma =0.0625$, une supercellule de $2 \times 1 \times 1$ qui contiennent 24 atomes dont un atome de V(O) est remplacé par un atome de Mg (F) ce qui correspond à la configuration $\text{V}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{0.937}\text{F}_{0.0625}$. Pour $x =0.0625$ et $\gamma=0.3125$, une supercellule de $2 \times 2 \times 1$ qui contiennent 48 atomes est employé; dont un V (O) atome est substitué par un atome Mg (F) ce qui correspond à la configuration $\text{V}_{0.937}\text{Mg}_{0.0625}\text{O}_{0.968}\text{F}_{0.0312}$. Les structures schématiques des super-cellules du VO_2 pur, dopé et codopé sont représentées dans la Figure IV.5, les paramètres de réseaux optimisés sont donnés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4: Paramètres de maille, et le volume cellulaire des systèmes dopés au (Mg, F) et codopés au Mg\F du $M_1\text{-VO}_2$ calculés par la fonctionnelle HSE06.

Systèmes	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	β (deg)	$V(\text{Å}^3)$
$\text{V}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_2$	5.744	4.637	5.383	120.73	124.27
$\text{V}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_2$	11.46	4.620	5.395	121.73	242.94
$\text{V}_{0.937}\text{Mg}_{0.0625}\text{O}_2$	11.42	9.234	5.411	121.69	485.57
$\text{VO}_{0.875}\text{F}_{0.125}$	5.347	4.389	5.081	119.53	103.98
$\text{VO}_{0.937}\text{F}_{0.0625}$	10.88	4.500	5.172	121.69	215.46
$\text{VO}_{0.968}\text{F}_{0.0312}$	11.29	9.341	5.366	121.69	481.48
$\text{V}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}_{0.875}\text{F}_{0.125}$	5.559	4.594	5.284	120.82	115.88
$\text{V}_{0.875}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_{0.937}\text{F}_{0.0625}$	11.00	4.594	5.281	121.69	229.14
$\text{V}_{0.937}\text{Mg}_{0.0625}\text{O}_{0.968}\text{F}_{0.0312}$	11.18	9.533	5.311	121.69	481.64

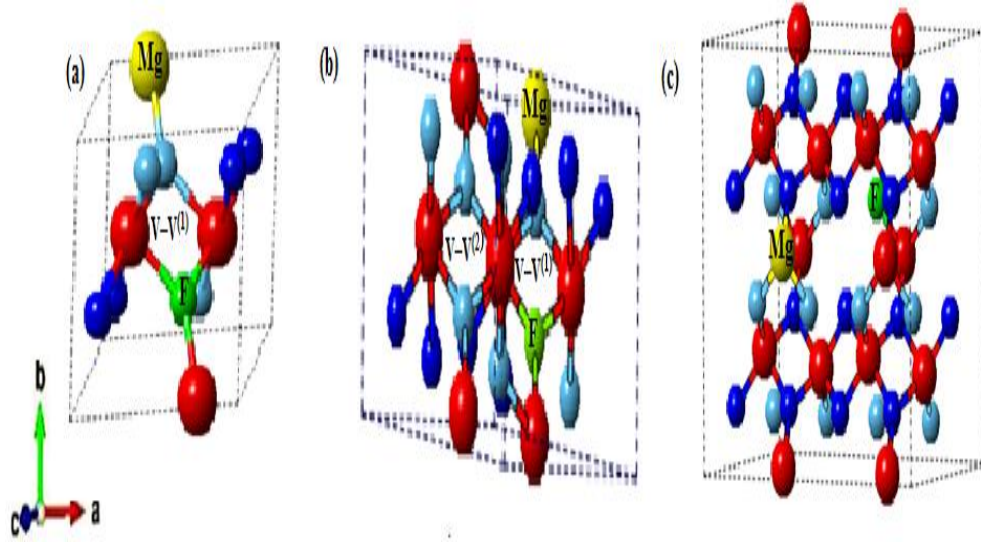


Figure IV.5: Supercellules de: (a) $V_{0.75}Mg_{0.25}O_{0.875}F_{0.125}$, (b) $V_{0.875}Mg_{0.125}O_{0.937}F_{0.0625}$, (c) $V_{0.937}Mg_{0.0625}O_{0.968}F_{0.0312}$ (V : sphères rouges, O : sphères bleues, Mg : sphères jaunes, F : sphères vertes).

Selon les résultats mentionnés dans le tableau IV.4, on remarque un changement de volume des systèmes dopés par rapport à celui du système pur. Ce changement peut être expliqué par la taille ou par le réarrangement du système électronique.

Dans le cas du VO_2 dopé au Mg, le rayon ionique de Mg^{2+} ($r_{Mg^{2+}} = 0.86 \text{ \AA}$) est plus grand que V^{4+} ($r_{V^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$), Par conséquent, les impuretés induisent une contrainte interne le long les axes a et b. Cette perturbation dans les positions ioniques agrandit l'octaèdre MgO_6 et ainsi augmente le volume des cellules. Alors que pour le VO_2 dopé au F, les rayons ioniques de F^{-1} ($r_{F^{-1}} = 1.33 \text{ \AA}$) et O^{-2} ($r_{O^{-2}} = 1.32 \text{ \AA}$) sont presque identiques. D'autre part, l'électronégativité de F(3,90) est supérieure à celle d'O(3,44). Ainsi, le réarrangement du système électronique est accompagné d'un réarrangement des positions ioniques, ce qui provoque une réduction du volume des cellules. Ces résultats sont conformes à ceux de l'expérience [18,19]

IV.2.2. Stabilité énergétique

Pour explorer la stabilité énergétique des systèmes dopés au (F, Mg) et codopés au Mg\F, les enthalpies de formation du VO_2 pur et dopé ont été calculées selon les formules suivantes:

$$\Delta H_{form}^{VO_2} = \Delta E_{pure} - \mu_V^{metal} - 2\mu_{O(O_2)} \quad (3)$$

$$\Delta H_{form} = \Delta E_{dopé} - \Delta E_{pure} + n_v \mu_v - n_o \mu_o - n_{Mg} \mu_{Mg} - n_F \mu_F \quad (4)$$

où $E_{dopé}$ et E_{pur} sont respectivement les énergies totales des composés dopés et pur, n_v et n_o sont respectivement le nombre d'atomes de V et O enlevés, n_{Mg} et n_F sont les nombres d'atomes Mg et F ajoutés, et μ_v , μ_o , n_{Mg} et n_F désignent respectivement les potentiels chimiques de V, O, Mg et F. Afin d'étudier l'effet de l'environnement sur les potentiels chimiques, nous considérons les deux conditions possibles suivantes: i) riches en O, où μ_o est calculé à partir de l'énergie de l'état fondamental de la molécule d' O_2 ($\mu_o = \mu_{O_2}/2$), tandis que μ_v est obtenu par condition de croissance $\mu_v = \mu_{(VO_2)} - 2 \times \mu_o$. ii) riches en V, où μ_v est supposé être l'énergie du métal massif V ($\mu_v = \mu_V^{metal}$), et μ_o est déterminé par le $\mu_o = (\mu_{(VO_2)} - \mu_v)/2$. Nous utilisons F_2 et MgO en tant que sources de dopage; μ_F est calculé à partir de l'état fondamental de la molécule F_2 ($\mu_F = (\mu_{F_2})/2$), alors que pour μ_{Mg} est calculé à partir d'oxyde métallique MgO ($\mu_{Mg} = \mu_{MgO} - \mu_o$). Les enthalpies de formations de tous les systèmes étudiés sont présentées dans le tableau IV.5.

Tableau IV. 5 : Enthalpies de formation obtenues par la fonctionnelle HSE06 du M_1-VO_2 pur, dopé au (Mg, F) et codopé au Mg\F.

Systemes	ΔH_{form} (eV)	
M_1-VO_2	-8.17	
Exp. ^a	-7.38	
$V_{0.75}Mg_{0.25}O_2$	-1.67	-9.12
$V_{0.875}Mg_{0.125}O_2$	-2.93	-8.93
$V_{0.937}Mg_{0.0625}O_2$	-0.40	-7.75
$VO_{0.875}F_{0.125}$	-2.38	2.01
$VO_{0.937}F_{0.0625}$	-2.48	0.42
$VO_{0.968}F_{0.0312}$	-3.21	7.61
$V_{0.75}Mg_{0.25}O_{0.875}F_{0.125}$	-4.12	-6.78
$V_{0.875}Mg_{0.125}O_{0.937}F_{0.0625}$	-2.90	-5.18
$V_{0.937}Mg_{0.0625}O_{0.968}F_{0.0312}$	3.16	-0.49

^a réf.[20]

Les calculs des enthalpies de formation suggèrent que Mg préfère substituer V dans des conditions riches en O et en V. Nous notons que les valeurs de ΔH_{form} dans des conditions riches en O sont beaucoup plus petites que l'état riche en V, indiquant que le VO_2 dopé au Mg peut être facilement préparé dans des conditions riche en O. D'autre part, les atomes F préfèrent occuper des sites d'O dans des conditions de croissance riches en V; il est difficile de préparer le VO_2 dopé au F souhaitable à des conditions riches en O. Pour le VO_2

codopé au Mg\F, les valeurs calculées des enthalpies de formation montrent que le système dans des conditions riches en O est plus favorable énergiquement que celle riches en V.

IV.2.3. Propriétés électroniques

Afin d'étudier la façon de moduler le bord de la bande interdite du M_1 -VO₂ en utilisant un seul cation ou un anion, et une paire anion-cation de dopants; La Figure IV.6 montre les densités d'états (DOS) des systèmes pur, dopé et codopé du M_1 -VO₂ obtenues par GGA-PBE.

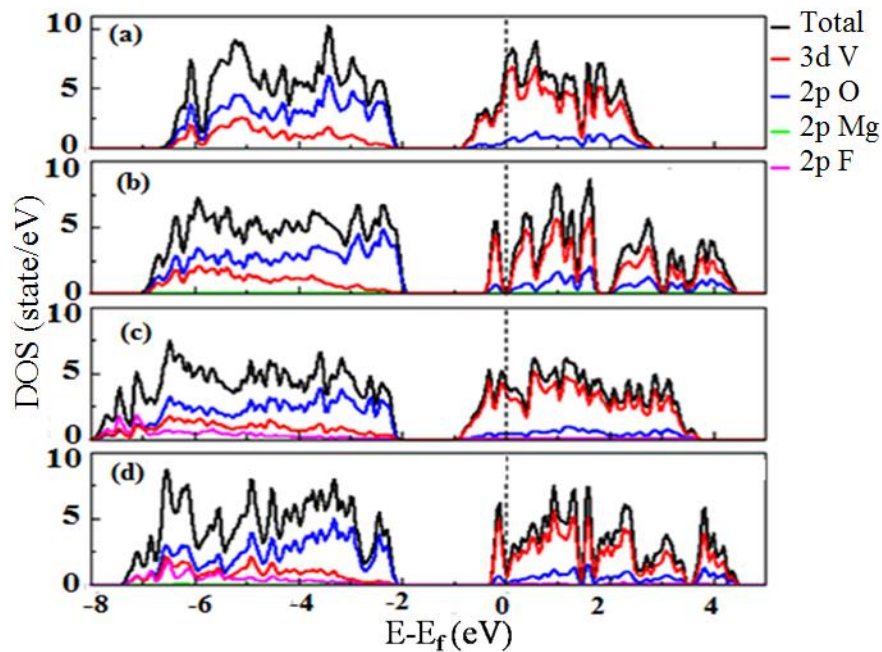


Figure IV.6 : Densités d'états totales et partielles du M_1 -VO₂: (a) pur, (b) dopé au Mg, (c) dopé au F et (d) codopé au Mg\F.

Les densités d'états électroniques partielles et totales montrent un caractère métallique dans les cas pur et dopé au F (Figures IV.6.a et IV.6.c). Ceci est dû au recouvrement entre les bandes $e_g^\pi(\pi^*)$ et les états $a_{1g}(d_{||})$ non dégénérés, alors que les deux systèmes devraient être isolants. L'imperfection des méthodes standards de la DFT (LDA et GGA) face aux systèmes fortement corrélés comme les oxydes métalliques revient à l'absence d'une corrélation à longue portée.

Dans le cas du dopage au Mg et du codopage Mg\F (Figures IV.6.b et IV.6.d), les DOS présentent un caractère isolant qui est dû à la dégénérescence des états $a_{1g}(d_{||})$ en des états liant\antiliant et à la forte hybridation entre les états π^* et les états $2p-O$. Ces types de dopants réduisent les effets de corrélation électronique dans le M_1 -VO₂.

Les paramètres de réseau optimisés en utilisant la fonctionnelle hybride HSE06 montrent que les atomes d'impuretés mènent à un réarrangement des positions ioniques le long de la chaîne V dans la direction a. On peut distinguer deux dimensions pour les distances V-V ; V-V⁽¹⁾ et V-V⁽²⁾ (Tableau IV.6).

Tableau IV. 6 : Les distances interatomiques V-V, l'énergie de gap et l'énergie de fermi du VO₂ dans le cas pur, dopé au (Mg, F) et codopé au Mg\F.

Systèmes	V-V ⁽¹⁾ (Å)	V-V ⁽²⁾ (Å)	E _{g1} (eV)S.Down	E _{g2} (eV) S.Up	E _f (eV)
M ₁ -VO ₂	2.56	3.14	-	1.02	2.14
Theo. ^a	2.53	3.14	-	-	-
Exp.	2.62 ^b	3.16 ^b	1.67 ^c	0.5 ^c	-
V _{0.75} Mg _{0.25} O ₂	2.91	3.03	2.12	1.02	1.74
Theo. ^d	2.90	3.02	2.12	1.01	-
V _{0.875} Mg _{0.125} O ₂	2.64	3.16	2.04	0.73	2.01
Theo. ^d	2.64	3.16	2.07	0.72	-
V _{0.937} Mg _{0.0625} O ₂	2.61	3.15	1.72	0.69	1.98
VO _{0.875} F _{0.125}	2.44	3.00	1.44	0.87	3.42
VO _{0.937} F _{0.0625}	2.49	3.10	1.64	0.71	3.46
VO _{0.968} F _{0.0312}	2.52	3.05	1.29	0.62	2.46
V _{0.75} Mg _{0.25} O _{0.875} F _{0.125}	2.94	3.01	2.17	2.17	2.02
V _{0.875} Mg _{0.125} O _{0.937} F _{0.0625}	2.69	3.09	1.74	1.74	2.54
V _{0.937} Mg _{0.0625} O _{0.968} F _{0.032}	2.66	3.10	1.56	1.56	2.19

^a Pseudopotentiel: LDA réf.[14]

^b réf.[15]

^c réf.[18]

^d réf. Pseudopotentiel: HSE réf.[18]

D'après ces valeurs, on voit que la variation de V-V sous l'effet de contraintes des dopants modifie la longueur de ces liaisons métalliques. Les deux distances interatomiques sont réduites avec l'augmentation de la concentration de F. inversement, la distance V-V⁽¹⁾ augmente avec l'augmentation des contenants Mg et Mg\F dans le système étudié. En effet, nous pouvons constater que la stabilisation de la phase semi-conductrice dépend de la variation de la longueur de liaison V-V.

IV.2.3.1. Dopage au Mg

La Figure IV.7 présente les densités d'états totales et partielles de M₁-VO₂ dopé au Mg. Pour x = 0,125 et 0,25, nous pouvons extraire deux énergies de gap, E_{g1} entre l'orbitales 2p-O et la bande π* (spin-down), et E_{g2} entre la bande liante d_{||} et la bande π* (spin up). Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de Goodenough [21]. Pour x= 0,0625, l'énergie de gap est définie entre la bande d_{||} liante et la bande π* antiliante. La contribution des états d'impuretés n'est pas clair dans le calcul de la DOS (les bandes énergétiques de Mg

ne contribuent pas dans le haut de BV ou dans le bas de BC). Cet élargissement de la bande interdite peut être expliqué par les contraintes internes induites par les atomes d'impuretés le long l'axe a ; dans le cas où les distances interatomiques V-V sont élargies (Tableau IV. 6), la densité électronique devient trop faible ce qui augmente la localisation des électrons dans les bandes d'énergies séparées par la bande interdite.

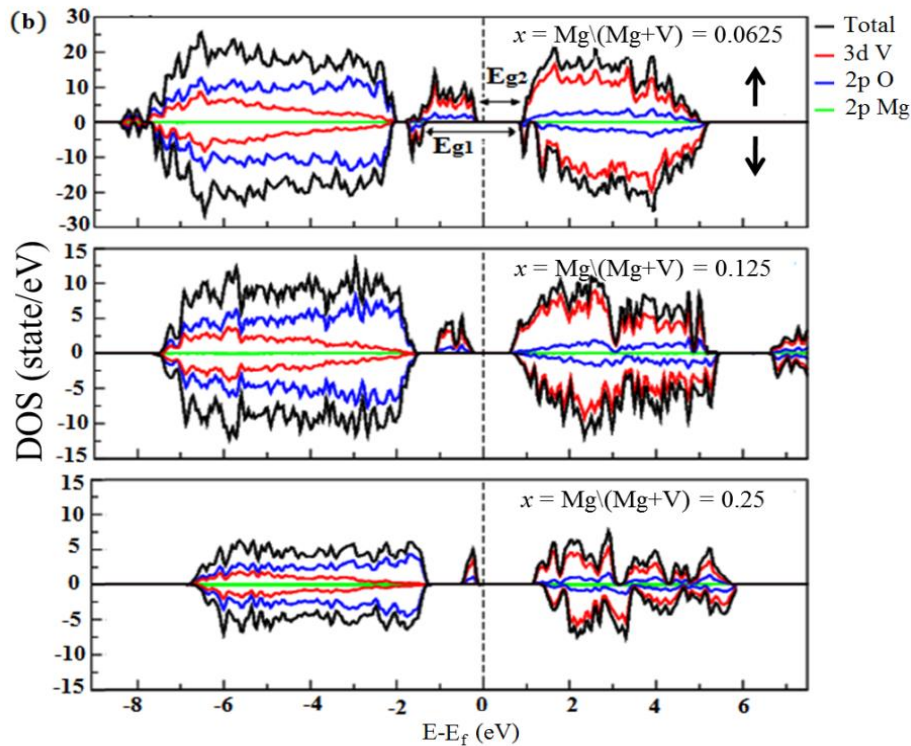


Figure IV.7 : Densités d'états totales et partielles de $V_{1-x}Mg_xO_2$.

IV.2.3.2. Dopage au F

Pour M_1 -VO₂ dopé au F, la Figure IV.8 présente les DOS totales et partielles pour différentes concentrations. L'atome F se comporte comme un donneur, car il possède un électron de plus que l'atome d'O, les électrons supplémentaires sont injectés dans la bande de valence $3d$ -V, ce qui convertit l'ion V⁴⁺ en V³⁺ et provoque un décalage du niveau de Fermi vers la bande de conduction. Ce déplacement du niveau de Fermi peut être expliqué par une forte métallicité comparativement à celle du VO₂ pur, ce qui déstabilise la phase semi-conductrice. En outre, les atomes impuretés poussent les états $2p$ -O à des énergies basses, contrairement les bandes liantes $d_{||}$ sont déplacées à des énergies élevés; ceci est dû à une forte hybridation entre les états $2p$ -F et $3d$ -V. l'énergie de gap diminue entre les sous-bandes $d_{||}$ liantes et antiliantes π^* , lorsque la concentration en F augmente dans le système étudié (Tableau IV. 6).

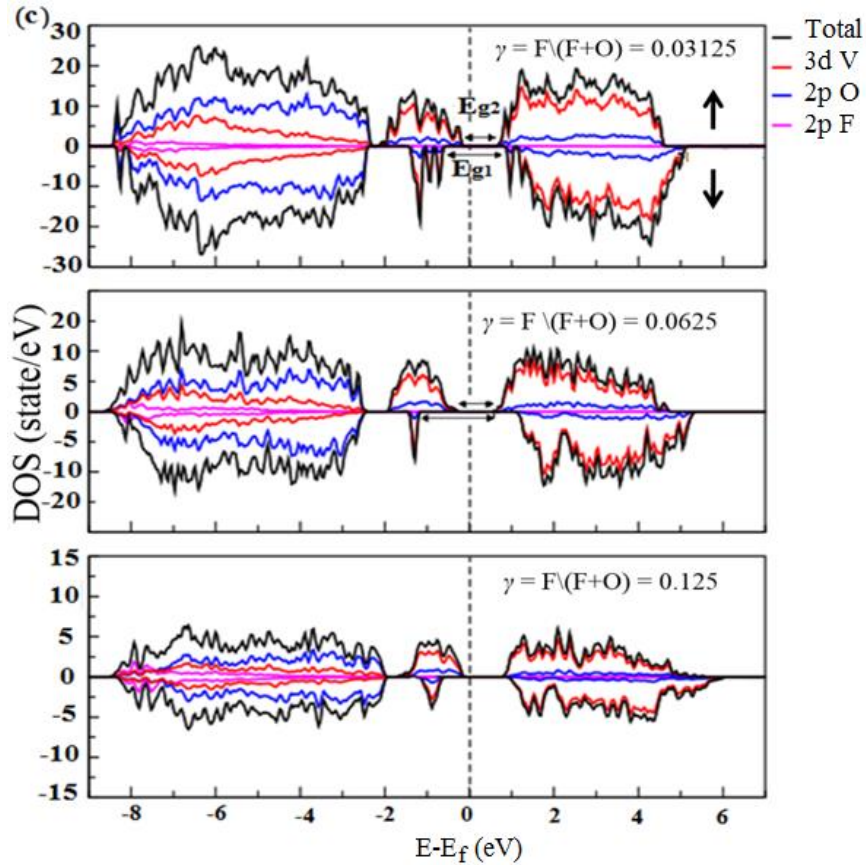


Figure IV.8 : Densités d'états totales et partielles du $\text{VO}_{2-\gamma}\text{F}_\gamma$.

IV.2.3.3. Codage au Mg\F

Pour $M_1\text{-VO}_2$ codé au Mg\F, les densités d'états partielles et totales sont représentées dans la Figure IV.9. L'incorporation de F dans VO_2 dopé au Mg modifie le haut de la bande de valence, sans changer le bas de la bande de conduction, de façon que les états $d_{||}$ liants de la BV (spin up) soient déplacés à des énergies basses, tandis que le haut de BC (spin-down) est dominé par les états π^* antiliants. Ceci est dû à la forte hybridation entre les états $F\text{-}2p$ et $V\text{-}3d$ et aux contraintes internes induites par les atomes de Mg. L'énergie de gap est défini entre les bandes $d_{||}$ liantes et les bandes π^* antiliants, sachant que l'élargissement de ce dernier est proportionnel à la concentration des dopants (Tableau IV. 6).

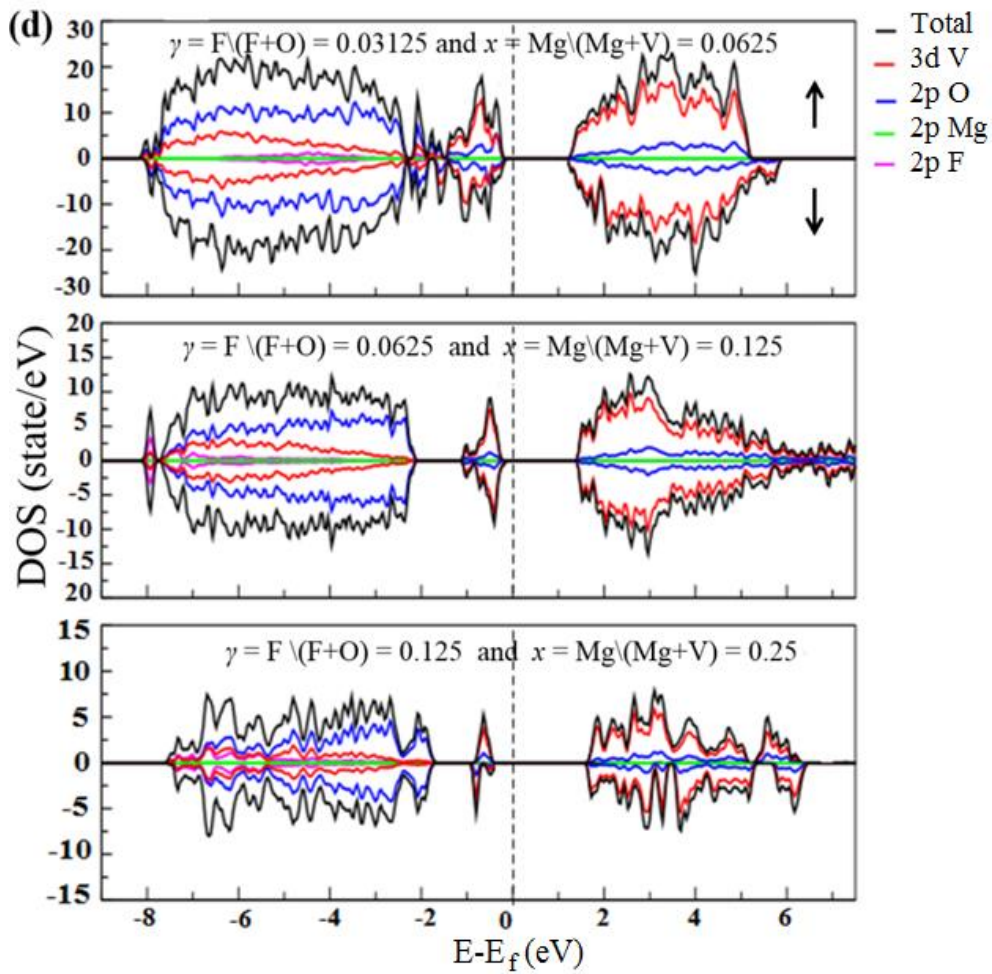


Figure IV.9: Densités d'états totales et partielles du $V_{1-x}Mg_xO_{2-y}F_y$.

IV.2.4. Propriétés optiques

Les résultats du VO_2 dopé au Mg et codopé au Mg/F montrent clairement que l'élargissement de l'énergie de gap servirait à la réduction de l'absorption dans le spectre visible. Cette réduction est largement influencée par l'augmentation des niveaux de dopage (Figure IV.10). En outre, le système codopé au Mg/F présente une absorption de la lumière visible similaire ou plus petite que celle de système dopé au Mg. En revanche, il est clair que l'incorporation de F dans le VO_2 induit une augmentation de l'absorption visible, ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux à basse température [18,19].

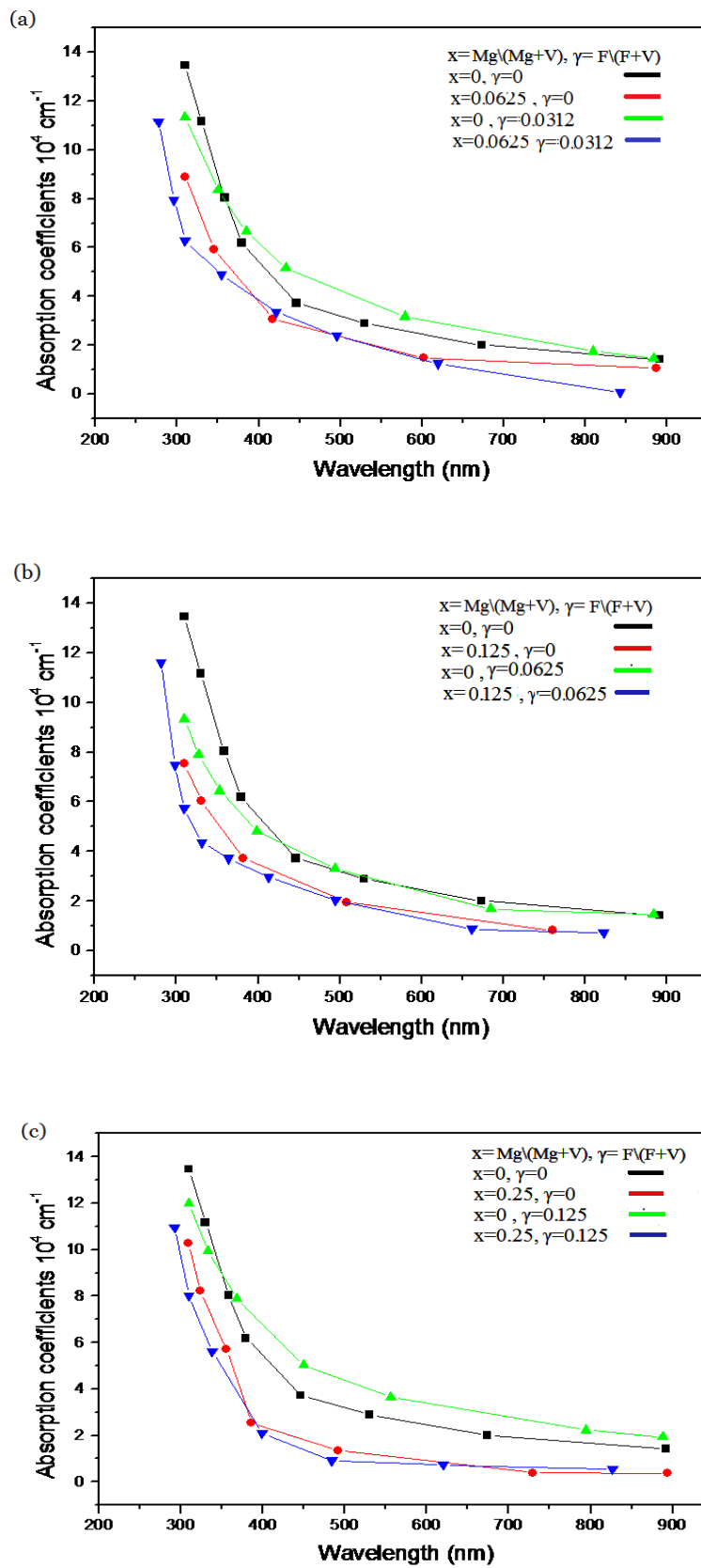


Figure IV.10 : Les coefficients d'absorption spectrale sont calculés sous irradiation de la lumière visible pour le M_1 -VO₂ dopé au Mg, F et codopé au MgF.

IV.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude modélisatrice par des calculs hybrides DFT (HSE06) pour évaluer l'effet de dopage au (Mg, F) et codopage au Mg\F sur les stabilités énergétiques, les structures électroniques et les propriétés optiques de M_I -VO₂.

Dans le cas du mono-dopage au F et au Mg, les calculs indiquent que les systèmes peuvent être facilement réalisés dans des conditions riches en V et en O, respectivement. En outre, l'incorporation de F dans le dioxyde de vanadium réduit les volumes des cellules et augmente l'absorption de lumière dans le spectre visible. Par contre, l'incorporation de Mg augmente le volume des cellules et réduit les coefficients d'absorptions.

Les résultats énergétiques montrent que le M_I -VO₂ dopé au Mg\F peut être facilement préparé dans des conditions riches en O. En outre, le codopage peut élargir l'énergie de gap de manière intéressante. Ainsi, les coefficients d'absorption dans le spectre visible sont réduits ou conservent les mêmes valeurs comparativement avec dopage au Mg. Ces résultats sont prometteurs pour des études expérimentales pour explorer d'autres aspects, notamment la température de transition, qui reste inapplicable avec le système dopé au Mg.

II.4. Références

- [1] P. E. Blöchl, Physical Review B 50, 17953 (1994)
- [2] P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, J. Chem. Phys. 105, (1996)9982.
- [3] G. Kresse, J. Hafner, Physical Review B, 47 (1993) 558-561.
- [4] G. Kresse, D. Joubert, Physical Review B, 59 (1999) 1758.
- [5] G. Kresse, J. Furthmüller, Physical Review B, 54 (1996) 11169-11186.
- [6] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys, 118 (2003) 8207-8215.
- [7] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys, 124 (2006) 219906
- [8] H.J. Monkhorst, D.J. Parck, *Phys. Rev. B.* **13** (1976), 5188-5192.
- [9] G. Andersson, Acta Chim. Scand. 10 (1956) 623.
- [10] J. M. Longo and P. Kierkegaard, Acta Chim. Scand. 24 (1970) 420.
- [11] D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, Phys. Rev. B 10 (1974)490.
- [12] S. Westman, Acta Chim. Scand. 15 (1961) 217.
- [13] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 5390.
- [14] V. Melnik, I. Khatsevych, V. Kladko, A. Kuchuk, V. Nikirin, B. Romanyuk, Materials Letters, 68 (2012) 215-217.
- [15] Huaifeng Dong^{a,b,n}, Hongfei Liu^b. Solid State Communications 167 (2013) 1–4.
- [16] J.M. Longo, P. Kierkegaard, C.J. Ballhausen, U. Ragnarsson, E. Sunde, N.A. Sørensen, Acta Chemica Scandinavica, 24 (1970) 420-426.
- [17] S. Hu, S.-Y. Li, R. Ahuja, C.G. Granqvist, K. Hermansson, G.A. Niklasson, R.H. Scheicher, Applied Physics Letters, 101 (2012) 201902.
- [18] L. Dai, S. Chen, J. Liu, Y. Gao, J. Zhou, Z. Chen, C. Cao, H. Luo, M. Kanehira, Physical Chemistry Chemical Physics, 15 (2013) 11723-11729.
- [19] W. Burkhardt, T. Christmann, S. Franke, W. Kriegseis, D. Meister, B.K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, Thin Solid Films, 402 (2002) 226-231.
- [20] R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, P.B. Allen, Physical Review Letters, 72 (1994) 3389-3392.
- [21] J.B. Goodenough, Journal of Solid State Chemistry, 3 (1971) 490-500.

L'application novatrice du dioxyde de vanadium dans le domaine éco-énergétique, en filtrant le rayonnement solaire par des revêtements thermochromes sur des vitrages intelligents fait l'objet de ce travail, qui revêt un caractère théorique. Dans ce cadre, nous avons fait usage de la technique de dopage pour améliorer les propriétés du VO_2 , et la technique de la super-cellule avec la méthode des pseudopotentiels *via* le formalisme PAW dans le cadre de la hybride DFT pour étudier l'évolution de ces propriétés en fonction de la concentration des dopants. Pour cela, une démarche par étapes a été adoptée;

Nous avons identifié les géométries et les énergies de formation du $M_I\text{-VO}_2$ pur, dopé au (Mg et F) et codopé au Mg\F, Les paramètres de réseaux calculés par HSE06 montrent un changement remarquable de volume dans le cas du dopage au F, ce changement revient au réarrangement du système électronique dû à la différence d'électronégativité entre les atomes O et F qui est accompagné d'un réarrangement des positions ioniques, ceci provoque une réduction du volume des cellules en augmentant la concentration du dopant.

Afin de voir la stabilité énergétique des systèmes étudiés, nous nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de formation dans des conditions riches (pauvre) en oxygène. Les résultats suggèrent que Mg et Mg\F préfèrent substituer V dans des conditions riches en O, alors que F préfère occuper des sites O dans des conditions de croissance riches en V.

Une étude de structure électronique des différents systèmes a été faite, où nous avons remarqué que le type de dopant a influé sur les effets de corrélation électronique dans le $M_I\text{-VO}_2$. Le dopage au Mg a réduit ces effets par rapport au cas pur. Ceci revient à la différence de rayon ionique entre les deux cations V et Mg, plus la distance interatomique devient grande, plus la densité électronique diminue. Dans ce cas, les électrons restent localisés dans les bandes d'énergies séparées par la bande interdite (gap). En effet, La phase semi conductrice devient plus stable.

Pour le cas du $M_I\text{-VO}_2$ dopé au F ; l'incorporation de fluor à la place d'oxygène engendrait un électron supplémentaire libre de se déplacer dans le système $M_I\text{-VO}_2$. Cet électron va se fixer aléatoirement sur une liaison V-V, ce qui convertit l'ion V^{4+} en V^{3+} et provoque un décalage du niveau de Fermi vers la bande de conduction. Cela aurait pour effet de déstabiliser la phase semi-conductrice du VO_2 , ce qui explique la diminution de la température de transition T_t dans le cas de dopage de type n.

Le point majeur de cette étude est fait grâce à la bonne estimation du gap énergétique obtenu par HSE06, qui nous a permis de calculer quelques paramètres optiques tels que les

coefficients d'absorption dans le spectre visible des différents systèmes étudiés. Nous pouvons distinguer deux gaps optiques, l'un entre les orbitales $O2p$ (BV) et les états π^* antiliants (BC) dans le cas du dopage au Mg et l'autre entre les états $d_{||}$ liants (BV) et les états π^* antiliants (BC) dans les cas pur, dopé au F et codopé au Mg\F. Sachant que, le seuil d'absorption fondamentale est défini entre le plus haut de la BV et l'état le plus bas de la BC. L'origine de ces sommets est attribuée à des transitions inter-bandes formées par le transfert des électrons entre les états $2p$ et $3d$ ($d_{||}$) occupés ou liants des atomes O et V vers les états $3d$ (π^*) inoccupés ou anti-liants de l'atome V. D'après ces résultats, nous pouvons dire que le dopage a influencé non seulement la largeur du gap énergétique, mais aussi le type de bande participant dans les transitions inter-bandes.

Si nous considérons maintenant l'aspect applicatif du VO_2 , notre objectif a été d'introduire des éléments dopants qui élargissent l'énergie de gap (+2eV) pour avoir une transmittance ~60% dans le spectre visible. Les résultats optiques de M_1 - VO_2 dopé au Mg sont conformes à ceux de l'expérience et confirment l'effet du Magnésium sur la réduction de l'absorption visible. D'autre part, le Fluor comme atome donneur a réduit l'énergie de gap, ce qui a induit une augmentation de l'absorption. Le codopage au Mg\F dans le système M_1 - VO_2 avec de grandes concentrations a amélioré les résultats obtenus par le dopage au Mg.

Il semble donc que le codopage métal-nonmétal (Mg\F) a un effet sur la distance interatomique le long de la chaîne V-V et la production d'un excès d'électrons. Sachant que, ces deux paramètres sont très influents sur la stabilité de la phase semi-conductrice. Malgré que la contribution du Fluor dans la réduction de l'absorption de système codopé est faible. Notre but est de garder ou d'améliorer les résultats optiques obtenus par le dopage au Mg. En profitant de l'effet du Fluor sur la réduction de T_i , un effet qui a été confirmé expérimentalement dans le cas de mono-dopage au F.

Les perspectives envisageables à l'issue de ce travail sont nombreuses. Sur le plan théorique, il s'agit de s'investir dans le développement de la méthode basée sur l'approximation des particules indépendantes. Les deux approches les plus importantes pour les solides sont (i) la méthode GW combinée avec l'équation de Bethe-Salpeter qui résout l'équation de Schrödinger pour deux (quasi-) particules interagissantes et (ii) la méthode de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT). Elle permet de calculer la réponse du système électronique à une excitation externe dépendant du temps, comme par exemple une onde électromagnétique. Elle peut donc être appliquée au calcul de spectres

Conclusion générale

d'absorption de rayons X. Ces deux méthodes ont été développées pour le calcul des propriétés optiques des matériaux.

Une perspective importante sur le plan des applications du VO₂, qui est basée sur nos résultats et ceux de précédentes études de dopage au Mg⁺², concerne les dopants de valences égales à M⁺² tels les métaux alcalino-terreux Be, Mg, Ca, Sr, et Ba et les métaux de transitions Zn et Cd pour améliorer la transmittance du VO₂ dans le spectre visible. Elle vise aussi à comprendre les mécanismes d'élargissement de gap en fonction du rayon ionique de ce type de dopants.

Annexe

Le programme fortran qui calcul les différents fonctions optique

```
program exp
implicit none
integer nmax1,countu,N,I,IO,nmax
real c,h
parameter(c=2.99792E10)
parameter(h=4.13566733E-15)
real,allocatable,dimension(:) :: Eev,x,y,z,xy,yz,zx,eimg,ereal,Eevr,xr,yr
real,allocatable,dimension(:) :: zr,xyr,yzr,zxr,abor,freq,refractive,energylossspectrum,
extinction,reactivity
countu=0
OPEN(1,FILE = 'no.dat')
READ(1,*) nmax1
nmax=nmax1-1
allocate(Eev(nmax))
allocate(x(nmax))
allocate(y(nmax))
allocate(z(nmax))
allocate(xy(nmax))
allocate(yz(nmax))
allocate(zx(nmax))
allocate(Eevr(nmax))
allocate(xr(nmax))
allocate(yr(nmax))
allocate(zr(nmax))
allocate(xyr(nmax))
allocate(yzr(nmax))
allocate(zxr(nmax))
allocate(eimg(nmax))
allocate(ereal(nmax))
allocate(abor(nmax))
allocate(freq(nmax))
allocate(refractive(nmax))
allocate(energylossspectrum(nmax))
allocate(extinction(nmax))
allocate(reactivity(nmax))
OPEN(2,FILE = 'img.dat',STATUS='OLD')
OPEN(3,FILE = 'rel.dat',STATUS='OLD')
```

```

OPEN(4,FILE = 'abor.dat')
OPEN(5,FILE = 'refractivecoe_cient.dat')
OPEN(6,FILE = 'energylossspectrum.dat')
OPEN(7,FILE = 'extinction.dat')
OPEN(8,FILE = 'reectivity.dat')
!read the number of points
do 10 i=1,nmax
READ(2,*) Eev(i),x(i),y(i),z(i),xy(i),yz(i),zx(i)
countu=countu+1
10 end do
do 30 i=1,nmax
eimg(i)=(x(i)+y(i)+z(i))/3
30 end do
do 20 i=1,nmax
READ(3,*) Eevr(i),xr(i),yr(i),zr(i),xyr(i),yxr(i),zxr(i)
countu=countu+1
20 end do
do 40 i=1,nmax
ereal(i)=(xr(i)+yr(i)+zr(i))/3
freq(i)=(Eevr(i)*1.4142)/h
40 end do
do 50 i=1,nmax
abor(i)=1.4142*(freq(i)/h)*(SQRT(-ereal(i)+SQRT(eimg(i)*eimg(i)+ereal(i)*ereal(i))))
50 end do
do 60 i=1,nmax
refractive(i)=(SQRT(ereal(i)+SQRT(eimg(i)*eimg(i)+ereal(i)*ereal(i))))/1.4142
60 end do
do 70 i=1,nmax
energylossspectrum(i)=eimg(i)/(eimg(i)*eimg(i)+ereal(i)*ereal(i))
70 end do
do 80 i=1,nmax
extinction(i)=(SQRT(-ereal(i)+SQRT(eimg(i)*eimg(i)+ereal(i)*ereal(i))))/1.4142
80 end do
do 90 i=1,nmax
reectivity(i)=((refractive(i)-1)*(refractive(i)-1)+extinction(i)*extinction(i))/ !
((refractive(i)+1)*(refractive(i)+1)+extinction(i)*extinction(i))
90 end do
! write(*,*) c ,h
do 500 i=1,nmax
write(4,*) Eev(i),abor(i)
500 end do
do 510 i=1,nmax

```

```
write(5,*) Eev(i),refractive(i)
510 end do
do 520 i=1,nmax
write(6,*) Eev(i),energylossspectrum(i)
520 end do
do 530 i=1,nmax
write(7,*) Eev(i),extinction(i)
530 end do
do 540 i=1,nmax
write(8,*) Eev(i),reectivity(i)
540 end do
deallocate(Eev)
deallocate(x)
deallocate(y)
deallocate(z)
deallocate(xy)
deallocate(yz)
deallocate(zx)
deallocate(Eevr)
deallocate(xr)
deallocate(yr)
deallocate(zr)
deallocate(xyr)
deallocate(yzr)
deallocate(zxr)
deallocate(eimg)
deallocate(ereal)
deallocate(abor)
deallocate(freq)
deallocate(refractive)
deallocate(energylossspectrum)
deallocate(extinction)
deallocate(reectivity)
CLOSE(2)
CLOSE(3)
CLOSE(4)
CLOSE(5)
CLOSE(6)
CLOSE(7)
CLOSE(8)
end program exp
```



Electronic and optical properties of Mg-, F-doped and Mg\F-codoped M_1 -VO₂ via hybrid density functional calculations



I. Abdellaoui^a, G. Merad^a, M. Maaza^b, H. Si Abdelkader^{a,*}

^a Laboratory of Materials Discovery, Unit of Research Materials and Renewable Energies, LEPM-URMER, University of Tlemcen, Algeria

^b iThemba LABS-National Research Foundation, 1 Old Faure Road, Somerset West 7129, PO Box 722, Somerset West, Western Cape Province, South Africa

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 June 2015

Received in revised form

19 September 2015

Accepted 26 October 2015

Available online 30 October 2015

Keywords:

VO₂

HSE06 hybrid DFT

Mg\F-codoping

Smart windows

Absorption

ABSTRACT

The energetic, electronic structures and optical properties of Mg-, F-doped and Mg\F-codoped M_1 -VO₂ systems have been investigated using first-principles calculations with the HSE06 functional theory. The results show that the energetic stability can be easily prepared the desirables Mg-doped at O-rich conditions, and F- and Mg\F-codoped VO₂ at V-rich conditions. In addition, the incorporation of F and Mg into M_1 -VO₂ serves to reduce the absorption under visible-light irradiation. Consequently, the band-gap is widened between lower $d_{||}$ and π^* sub-bands; this is due to the internal stress induced by Mg atom along a-axis, and the high electronegativity of F atoms compared to that of O atoms.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Vanadium dioxide (VO₂) is widely studied as thermochromic material candidate. At a critical temperature of $T_c \sim 68^\circ\text{C}$ and under ambient pressure; stoichiometric material undergoes a first order metal-insulator transition (MIT) [1,2], accompanied by a transformation of crystal structure from tetragonal phase ($P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14}), Rutile) to distort monoclinic phase ($P2_1/c$ (D_{2h}^5), M_1). This involves a sharp variation of optical transmittance especially in infrared IR region, in which VO₂ shows a reversible change from an infrared-reflecting above T_c to an infrared-transmitting below T_c [3]. The MIT near room temperature has attracted the interest [4,5], this is due to the scientific debate of transitional mechanism, and the potential technological applications, such as thermochromic coating, ultrafast switching devices, sensors and micromechanical systems [6–10].

Many experimental and theoretical studies have been performed specifically on VO₂-based smart windows; the challenges are to (i) decrease the transition temperature (T_c) near room temperature, (ii) increase the luminous transmittance (T_{lum}), (iii) improve solar energy modulation ability (ΔT_{sol}), and (iv) have an

acceptable color [11–13]; without changing the intrinsic properties of the material itself. Doping, stress, grain size, stoichiometry and multilayer structures are means to achieve these objectives. Generally, the doping approach is used to adjust the transition property especially to reduce T_c . Among the suitable doping elements we have W [14,15], Mo [16], Nb [17], Ta [18], Eu [19], Ti [20]. But they lead to increase the density of structural defects, enlarge the hysteresis loops width, and show a similar law in visible transmittance as pure VO₂. On the other hand, the Mg and F elements improved the aspects simultaneously. While the F- and Mg-doped VO₂ can significantly increase the luminous transmittance by 1% and 10%, respectively; the T_c to 35°C at 2.3% F-dopant and 54°C at 7% Mg-dopant. Also, these elements cause a blue shift in the absorption edge (from approximately 445 to 415 nm). The F-doped affected the morphology and decreased crystal size, which makes denser film [21–26]. These results are promising but insufficient for practical applications.

In the last decades, researchers have successfully used the codoping methods; these studies were focused on metal–metal codoped VO₂. Soltani *et al.* [27] have performed W\Ti-codoped VO₂ films, the results show that the dopants improved the IR transmittance with inapplicable $T_c = 60^\circ\text{C}$. In contrast, the W\Mo and Ta\Ti-codoped VO₂ results suggest that the reduction in T_c is not accompanied by an improvement in optical properties [28,29]. A few studies used the metal-nonmetal codoped VO₂, such as F\W.

* Corresponding author.

E-mail address: hayet.siabdelkader@mail.univ-tlemcen.dz (H.S. Abdelkader).

Burkhard et al, [26] obtain films with desired Tc, as well as the visible transmittance has enhanced, but the switching behavior is deteriorated by increasing dopant content. Therefore, the combination of Mg and F as metal-nonmetal codoped may be an appropriate way to achieve the purpose. This would be expected to modify the conduction band (CB) and valence band (VB) edges simultaneously. These are due to the differences between F2p and O2p and between Mg2p and V3d orbitals energy. In this work, we used HSE06 hybrid density functional calculations to investigate the enthalpies of formation, electronic structure and optical properties of Mg-, F-doped and Mg\F-codoped VO₂ in monoclinic structure and also to discuss the relation between the electronic structure and optical properties.

2. Methodology

The geometry optimization and total energy calculations on the M₁ phase of VO₂ are performed using first-principle method based on Density Functional Theory (DFT), and the projector augmented-wave (PAW) method [30] as implemented in the Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP) code [31–33]. The electronic exchange and correlation potential are expressed using the Perdew–Burke–Ernzerh (PBE) version of the generalized gradient approximation (GGA) [34] and the Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE) hybrid functional [35,36]. The cutoff energy for the plane-wave basis set is 500 eV for all structures. Structural relaxations were performed to a tolerance of 5 × 10⁻⁶ eV/atom in the total energy, yielding average forces of 0.01 eV/Å.

Density of states and frequency dependent dielectric matrix of pure, doped and codoped M₁-VO₂ systems are studied using Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE) hybrid functional [35,36]. For the exchange-correlation part of the energy parameter α implies a mixing contribution the short-range parts of the Fock-exchange and expression for the PBE exchange energy. It also includes a second μ parameter that defines what it means to short and long ranged part of the Coulomb potential as shown in the following equation

$$E_X^{HSE} = \alpha E_X^{HS, sr, \mu} + (1 - \alpha) E_X^{PBE, sr, \mu} + E_X^{PBE, lr, \mu} + E_C^{PBE} \quad (1)$$

The decomposition of the Coulomb kernel is obtained using the following construction

$$\frac{1}{r} = S_\mu(r) + L_\mu(r) = \frac{\text{erfc}(\mu r)}{r} + \frac{\text{erf}(\mu r)}{r} \quad (2)$$

Where $S_\mu(r)$ and $L_\mu(r)$ refer to the short- and long-range parts of the respective exchange interactions. In the case of small gap with correlated *d*-electrons, such as in VO₂, the electronic and optical properties can be studied with HSE06 approximation [22,37]. Thus, we set the parameter μ at 0.2 Å⁻¹ and α at 0.25 [38–40] and a Monkhorst–Pack *k*-point meshes [41] of 4 × 6 × 6 for 12 and 24 atoms supercells, and 2 × 4 × 4 for 48 atoms supercell.

3. Results and discussion

3.1. Geometrical structure and formation energy

The unit cell of M₁ consists of four vanadium and eight oxygen atoms and was used in calculations for pure VO₂. For doping and codoping systems, the calculations models were obtained by substituting V and O atoms by Mg and F atoms, respectively. There are two possible locations to include the F into the lattice of VO₂: substitution at the O₁ and O₂ sites as displayed in Fig. 1. The calculations confirm that the O₁ site is energetically favorable over the O₂ site by about 0.21 eV.

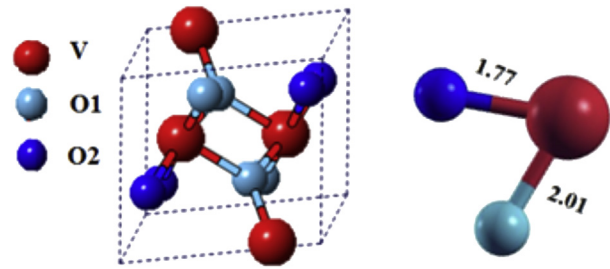


Fig. 1. Monoclinic M₁ structure of VO₂, with V–O bond distances (Å) from the optimized structure data.

The doping and codoping systems were simulated using the periodic supercell with different concentrations: V_{1-x}Mg_xO₂, VO_{2-γ}F_γ and V_{1-x}Mg_xO_{2-γ}F_γ, the atomic ratios takes the following values $x = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{V}) = 0.0625, 0.125$ and 0.25 and $\gamma = \text{F}/(\text{F} + \text{O}) = 0.0312, 0.0625$ and 0.125 . To simulate $x = 0.25 = 0.125$, one V(O) atom was replaced by Mg (F) in the unit cell M₁-VO₂. For $x = 0.125$ and $\gamma = 0.0625$, a 2 × 1 × 1 supercell of the unit bulk M₁-VO₂ containing 24 atoms was constructed; wherein one V(O) atom was replaced by Mg (F). For $x = 0.0625$ and $\gamma = 0.0312$, a 48 atoms supercell (containing 2 × 2 × 1) was employed; wherein one V(O) atom was substituted by Mg(F). The supercell models for Mg\F-codoped VO₂ are illustrated in Fig. 2.

To explore the stability of F-, Mg- and Mg\F-doping systems, the enthalpies of formation of the pure and doping VO₂ were calculated according to the following formulas:

$$\Delta H_{\text{form}}^{\text{VO}_2} = E_{\text{pure}} - \mu_V^{\text{metal}} - 2\mu_{\text{O}(\text{O}_2)} \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{form}} = E_{\text{doped}} - E_{\text{pure}} + n_V \mu_V - n_O \mu_O - n_{\text{Mg}} \mu_{\text{Mg}} - n_F \mu_F \quad (4)$$

E_{doped} and E_{pure} are the total energy with and without dopant, n_V and n_O are the number of V and O atoms removed, n_{Mg} and n_F are the number of Mg and F atoms added, and $\mu_V, \mu_O, \mu_{\text{Mg}}$ and μ_F are the chemical potentials of V, O, Mg and F, respectively. In order to study the environment effect on chemical potentials, we consider the following two different conditions: i) O-rich conditions, where μ_O is calculated from the ground-state energy of the O₂ molecule ($\mu_O = \mu_{\text{O}_2}/2$), while μ_V is obtained by growth condition $\mu_V = \mu_{\text{VO}_2} - 2 \times \mu_O$ ii) V-rich conditions, where μ_V is assumed to be the energy of bulk metal V ($\mu_V = \mu_V^{\text{metal}}$), and μ_O is determined by the $\mu_O = (\mu_{\text{VO}_2} - \mu_V)/2$. Using F₂ and MgO as doping source; μ_F is calculated from the ground-state of the F₂ molecule $\mu_F = (\mu_{\text{F}_2})/2$, while μ_{Mg} is calculated from bulk metal oxide MgO ($\mu_{\text{Mg}} = \mu_{\text{MgO}} - \mu_O$).

The calculated crystal structures parameters and enthalpies of formation of pure, doped and codoped M₁-VO₂ systems are summarized in Table 1. The optimized cell parameters and enthalpies of formation of pure VO₂ are in a good agreement with theoretical and experimental values [41–43]. These results show a remarkable change in volumes of doped VO₂ systems compared to the pure case. This change can be explained by the ionic radius or the rearrangements of the electronic system. In the case of Mg doping, the ionic radius of Mg²⁺ ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.86$ Å) is larger than V⁴⁺ ($r_{\text{V}^{4+}} = 0.72$ Å). As a result, the impurities induced an internal stress along a- and b-axis. This perturbation in ionic positions enlarged the MgO₆ octahedron which increases the cells volume. On the contrary, the ionic radii of F⁻¹ ($r_{\text{F}^{-1}} = 1.33$ Å) and O⁻² ($r_{\text{O}^{-2}} = 1.32$ Å) are almost the same. On the other hand, the electronegativity of F(3.90) is higher than that of O(3.44). Thus, the rearrange of the electronic system is accompanied by rearrangement of ionic positions, which causes reduction in cells

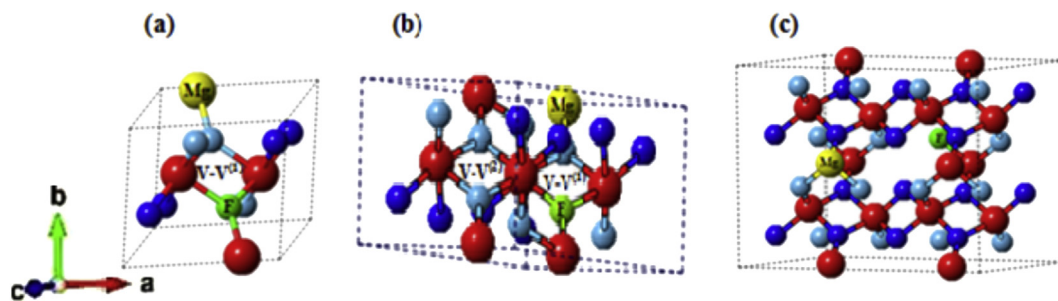


Fig. 2. The supercell models for Mg|F-codoped VO₂: (a) unit cell M_1 , (b) a $2 \times 1 \times 1$ supercell and (c) a $2 \times 2 \times 1$ supercell. The ion doping sites are marked with F (green) and Mg (yellow) atoms. The blue and red spheres represent the O and V atoms. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

Crystal structures parameters and enthalpies of formation for pure, doped and codoped M_1 -VO₂ systems calculated using HSE06 functional.

Compounds	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (deg)	V(Å ³)	ΔH_{form} (eV/atom)		
M_1 -VO ₂	5.701	4.616	5.421	121.69	121.38	-8.17		
Theo. ^a	5.629	4.657	5.375	121.56	120.10	-		
Exp.	5.751 ^c	4.537 ^c	5.382 ^c	122.64 ^c	118.30 ^c	-7.38 ^b		
$V_{0.75}Mg_{0.25}O_2$	5.744	4.637	5.383	120.73	124.27	-1.67	V-rich	O-rich
$V_{0.875}Mg_{0.125}O_2$	11.46	4.620	5.395	121.73	242.94	-2.93		
$V_{0.937}Mg_{0.0625}O_2$	11.42	9.234	5.411	121.69	485.57	-0.40		
$VO_{0.875}F_{0.125}$	5.347	4.389	5.081	119.53	103.98	-2.38		2.01
$VO_{0.937}F_{0.0625}$	10.88	4.500	5.172	121.69	215.46	-2.48		0.42
$VO_{0.968}F_{0.0312}$	11.29	9.341	5.366	121.69	481.48	-3.21		7.61
$V_{0.75}Mg_{0.25}O_{0.875}F_{0.125}$	5.559	4.594	5.284	120.82	115.88	-4.12		-6.78
$V_{0.875}Mg_{0.125}O_{0.937}F_{0.0625}$	11.00	4.594	5.281	121.69	229.14	-2.90		-5.18
$V_{0.937}Mg_{0.0625}O_{0.968}F_{0.0312}$	11.18	9.533	5.311	121.69	481.64	3.16		-0.49

^a Pseudopotential: LDA ref. [43].

^b Ref. [42].

^c Ref. [44].

volumes. These results are in conformity with those of experiment [25,26]. Also, when the content of incorporated F increases into Mg-doping, the volume displays a weak reduction compared to the case of F-doping.

The calculated enthalpies of formation suggest that Mg prefers to substitute V under O-rich and V-rich conditions. We further note that the ΔH_{form} of Mg-doping values under O-rich conditions are much smaller than of the V-rich conditions, indicating that the Mg-doped VO₂ can be easily prepared under O-rich conditions. While the F atoms prefer to occupy O sites under V-rich growth conditions; it is hard to prepare the desirable F-doped VO₂ at O rich conditions. For Mg|F-codoped VO₂, the calculated enthalpies of formation show that the system in O-rich conditions is more energetically favorable than V-rich conditions due to the lower values of the ΔH_{form} .

3.2. Electronic properties

In the VO₂ compound, each V ion ($3d^1, V^{+4}$) is surrounded by oxygen's octahedron resulting in splitting of d level to triply degenerate t_{2g} and doubly degenerate e_g^σ states. The former further split into $e_g^\pi(\pi, \pi^*)$ and $a_{1g}(d_{||})$ orbitals. In monoclinic phase, the dimerization of V atoms parallel to the rutile c -axis causes splitting of the $a_{1g}(d_{||})$ bands into bonding/antibonding states, energetical upshift of π^* bands and a charge transfer from the e_g^σ orbitals, that leads to the separation of the bonding $d_{||}$ and π^* sub-bands at the Fermi level (energy gap about 0.6 eV) [45–48].

In order to investigate the way to modulate the band edge of M_1 -VO₂ using a single cation or anion, and pair cation-anion dopants; we have analyzed electronic densities of states (DOS). The total and

partial DOS of unit cell M_1 of pure, doped and codoped VO₂ calculated using GGA-PBE are presented in Fig. 3. For DOS of pure and F-doping systems (Fig. 3a and c), the metallic character is caused by the overlap between the $e_g^\pi(\pi^*)$ bands and non-degenerate $a_{1g}(d_{||})$ states at Fermi level. We notice that the both systems are predicted to be insulators. The traditional DFT usually leads to erroneous descriptions of band gap, due to the imperfections of the GGA-PBE functional (local correlations) when we have a

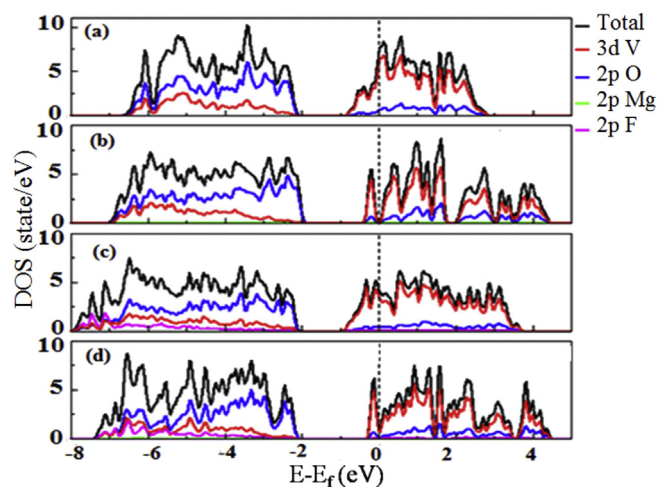


Fig. 3. Total and partial DOS of unit cell M_1 -VO₂ calculated using the GGA-PBE for (a) pure (b) Mg-doped, (c) F-doped and (d) Mg|F-codoped. The Fermi level is taken as the reference level which is set at zero.

strongly correlated system [45–50]; on the other side, Mg- and Mg/F-doping systems present an insulating character (Fig. 3b and d). Due to the a_{1g} ($d_{||}$) bands splitting into bonding/antibonding states, and the π^* states experience energetical upshift leading to strong hybridization with the $O2p$ states. Consequently, small band gap is opened between the bonding $d_{||}$ and the empty π^* bands. We can observe that the Mg\F-codoping as the Mg doping reduced the electron correlation effects in VO_2 .

To resolve the problem of electron correlation, we used the HSE06 functional. The optimized lattice parameters show that the impurity atoms lead to rearrangement of ionic positions along the V chain in the a direction. We can distinguish two dimensions for the alternating V–V distances: $V-V^{(1)}$ and $V-V^{(2)}$ (as illustrated in Fig. 2).

V–V spacings along the a-axis, band-gaps and Fermi levels energies of pure, doped and codoped M_1-VO_2 systems are given in Table 2. A preliminary analysis indicates that the two V–V distances decrease with increasing the F content; whereas, for the Mg and Mg\F-doping systems, the $V-V^{(1)}$ distance increases with increasing the dopant content. In this case, the interatomic distance is enlarged, which leads to reduction of the electron density. Therefore, the electrons remain localized in the energy bands separated by the band gap. It is clear that the widening of the band gap is influenced by the V–V spacings.

The total and partial DOS of pure, doped and co-doped VO_2 are presented in Fig. 4. The DOS of pure VO_2 (Fig. 4a) show that the top of VB and the bottom of CB are mostly composed of lower $d_{||}$ states and by the empty π^* states, respectively. The HSE06 calculations can produce the expected band gap, they agree well with photo-emission experiments [51,52], in contrast with the other DFT approximations [37].

For Mg-doped M_1-VO_2 , the DOS are plotted as a function of atom ratio $x = Mg/(Mg + V)$ in Fig. 4b. For $x = 0.125$ and 0.25 , we can extract two band-gaps, E_{g1} between $O2p$ and π^* (spin down), and E_{g2} between lower $d_{||}$ and π^* (spin up). Our results are in good agreement with those of Goodenough [47]. For $x = 0.0625$, the band gap is defined between lower $d_{||}$ and π^* as the pure case. The contribution of impurity states is not clear in the calculated DOS (there is no Mg band in the top VB or in the bottom of CB). This widening in band-gap can be explained by the internal stress along a-axis induced by impurity atoms, which also increase the interatomic V–V distances (Table 2).

For F-doped M_1-VO_2 , the DOS are plotted as a function of atom ratio $\gamma = F/(F + O)$ in Fig. 4c. The F atom acts as a donor, because it has one electron more than the O atom, the additional electrons are

injected into $V3d$ valence band, which converts from V^{4+} to V^{3+} ion. The Fermi level shifted towards the conduction band, where the F content increases (Table 2). This can be explained by a stronger metallicity, compared to that of pure VO_2 . Further, the stronger hybridization between $F2p$ and $V3d$ states because the high electronegativity of F is larger than that of O; this would lead to $O2p$ shifting down in energy and the bonding $d_{||}$ bands moved to higher energy. The energy gap narrowed between the lower $d_{||}$ and the empty π^* sub-bands.

For Mg/F-codoped M_1-VO_2 , the DOS are displayed as a function of atom ratios x and γ in Fig. 4d. The incorporation of F into Mg-doped VO_2 changed the top of VB, without changing in the bottom of CB. It is found that the lower $d_{||}$ state at the top of VB (spin-up) move to lower energies, while the top of VB (spin-down) dominates by the lower $d_{||}$ states. This is due to the strong hybridization between $F2p$ and $V3d$ states, and the internal stress induced by Mg atom along a-axis. The new band-gap is defined between the lower $d_{||}$ and the empty π^* states, which widened with increasing the dopant levels (Table 2).

3.3. Optical properties

The optical properties at a microscopic level can be described by the complex dielectric response function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ in leaner response range. The imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ can be calculated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wave functions using the equation [53,54]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_q \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}} - \omega) \times \langle u_{c\mathbf{k}+\mathbf{e}_1\mathbf{q}} | u_{v\mathbf{k}} \rangle \langle u_{c\mathbf{k}+\mathbf{e}_2\mathbf{q}} | u_{v\mathbf{k}} \rangle^* \quad (5)$$

Where the indices c and v refer to conduction and valence band states respectively and $u_{c\mathbf{k}+\mathbf{e}_1\mathbf{q}}$ and $u_{c\mathbf{k}+\mathbf{e}_2\mathbf{q}}$ are the cell periodic part of the orbitals at the \mathbf{k} -point \mathbf{k} , and \mathbf{e}_1 and \mathbf{e}_2 are components of the unit vector, e is elementary charge, Ω is volume of the Brillouin zone, $\epsilon_{v\mathbf{k}}$ and $\epsilon_{c\mathbf{k}}$ are energy levels. The real part of the dielectric tensor $\epsilon_1(\omega)$ is obtained by the usual Kramers–Kronig transformation.

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2 - i\eta} d\omega' \quad (6)$$

Where P denotes the principal value, the absorption coefficient (α)

Table 2
V–V spacings along the a-axis, band-gaps and Fermi levels energies of pure, doped and codoped M_1-VO_2 systems calculated using HSE06 functional.

Compounds	$V-V^{(1)}$ (Å)	$V-V^{(2)}$ (Å)	E_{g1} (eV) S.Down	E_{g2} (eV) S.Up	E_f (eV)
M_1-VO_2	2.56	3.14	–	1.02	2.14
Theo. ^a	2.53	3.14	–	–	–
Exp.	2.62 ^b	3.16 ^b	1.67 ^c	0.5 ^c	–
$V_{0.75}Mg_{0.25}O_2$	2.91	3.03	2.12	1.02	1.74
Theo. ^d	2.90	3.02	2.12	1.01	–
$V_{0.875}Mg_{0.125}O_2$	2.64	3.16	2.04	0.73	2.01
Theo. ^d	2.64	3.16	2.07	0.72	–
$V_{0.937}Mg_{0.0625}O_2$	2.61	3.15	1.72	0.69	1.98
$VO_{0.875}F_{0.125}$	2.44	3.00	1.44	0.87	3.42
$VO_{0.937}F_{0.0625}$	2.49	3.10	1.64	0.71	3.46
$VO_{0.968}F_{0.0312}$	2.52	3.05	1.29	0.62	2.46
$V_{0.75}Mg_{0.25}O_{0.875}F_{0.125}$	2.94	3.01	2.17	2.17	2.02
$V_{0.875}Mg_{0.125}O_{0.937}F_{0.0625}$	2.69	3.09	1.74	1.74	2.54
$V_{0.937}Mg_{0.0625}O_{0.968}F_{0.0312}$	2.66	3.10	1.56	1.56	2.19

^a Pseudopotential: LDA ref. [42].

^b Ref. [43].

^c Ref. [22].

^d Ref. Pseudopotential: HSE ref. [22].

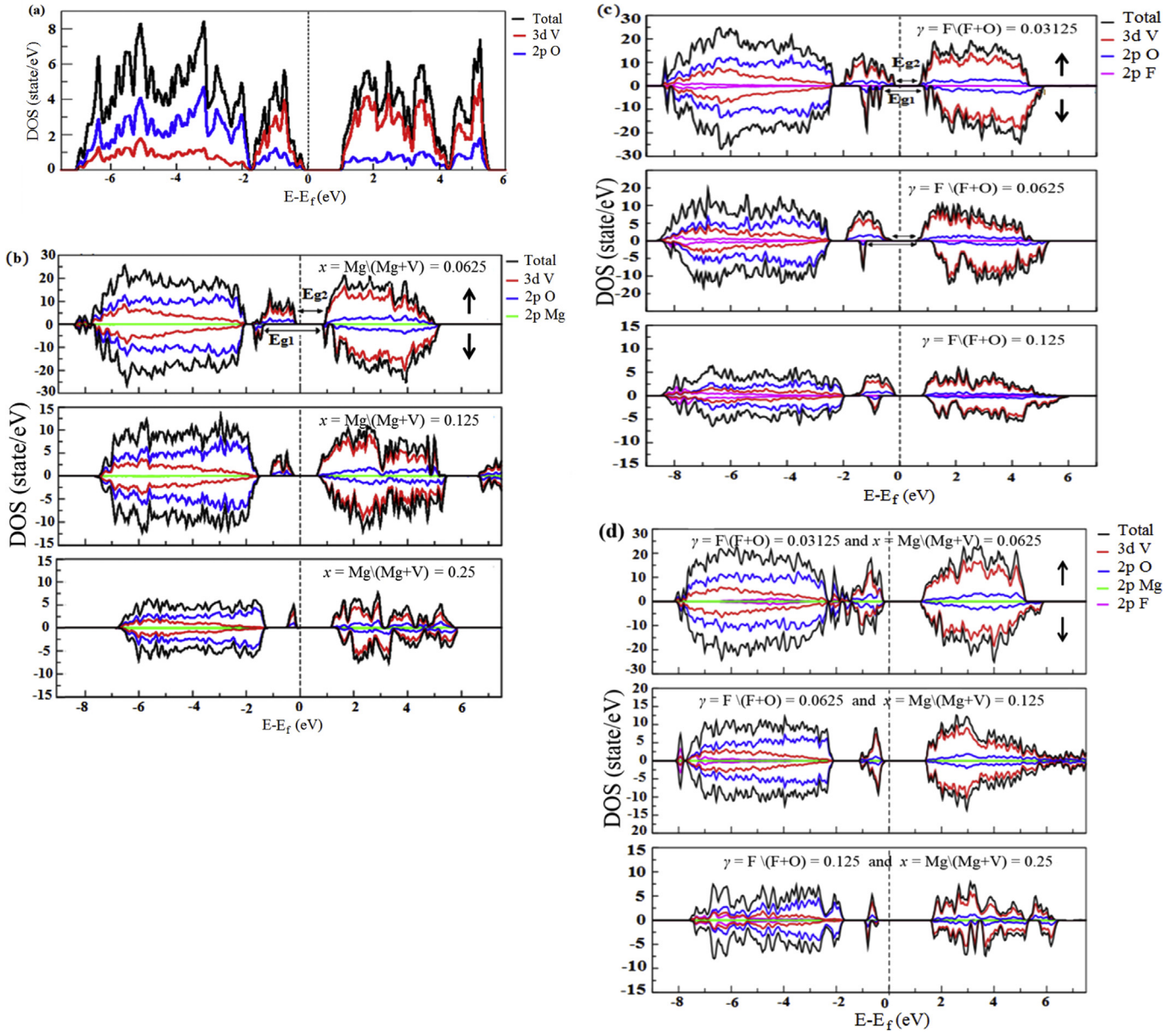


Fig. 4. Total and partial DOS of M_1 -VO₂ calculated using the HSE functional for (a) Pure, (b) Mg-doped, (c) F-doped and (d) Mg|F-codoped; with the shown x and γ atomic ratios. The Fermi level is taken as the reference level which is set at zero.

was then derived from

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}(c/\omega) \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (7)$$

The calculated spectral absorption coefficients under visible light irradiation for Mg-, F-doped and Mg|F-codoped VO₂ are compared with pure M_1 -VO₂ (Fig. 5).

The results of Mg- and Mg|F-doped systems show clearly that the band gap widening would serve to contribute to the reduction of optical absorption, which is largely influenced by increasing doping levels. Furthermore, the Mg|F-codoped system has similarly or smaller visible-light absorption than that of Mg-doped system. In contrast, it's clear that the incorporation of F into VO₂ lattice induces the increasing of optical absorption, which is in agreement with experimental results at low temperature [25,26].

4. Conclusion

In summary, we performed hybrid DFT calculations to evaluate the Mg-, F-doped and Mg|F-codoped effect on the energetic stabilities, electronic structures and optical properties of M_1 -VO₂.

For Mg-doped, the calculations indicate that the systems can be easily realized under O-rich conditions. Moreover, the incorporation of Mg into M_1 -VO₂ serves to reduce the visible absorption coefficients; which decreased when the Mg content increased. For F-doped, the compound can be realized under V-rich conditions. As well, the incorporation of F into VO₂ reduced the cell volumes and augmented optical absorption.

The calculated energetic results show that the Mg|F-codoped M_1 -VO₂ can be easily prepared at O-rich conditions. Furthermore, the Mg|F-codoping can achieve large gap widening. Thus, the visible absorption coefficients are reduced or keep the same values,

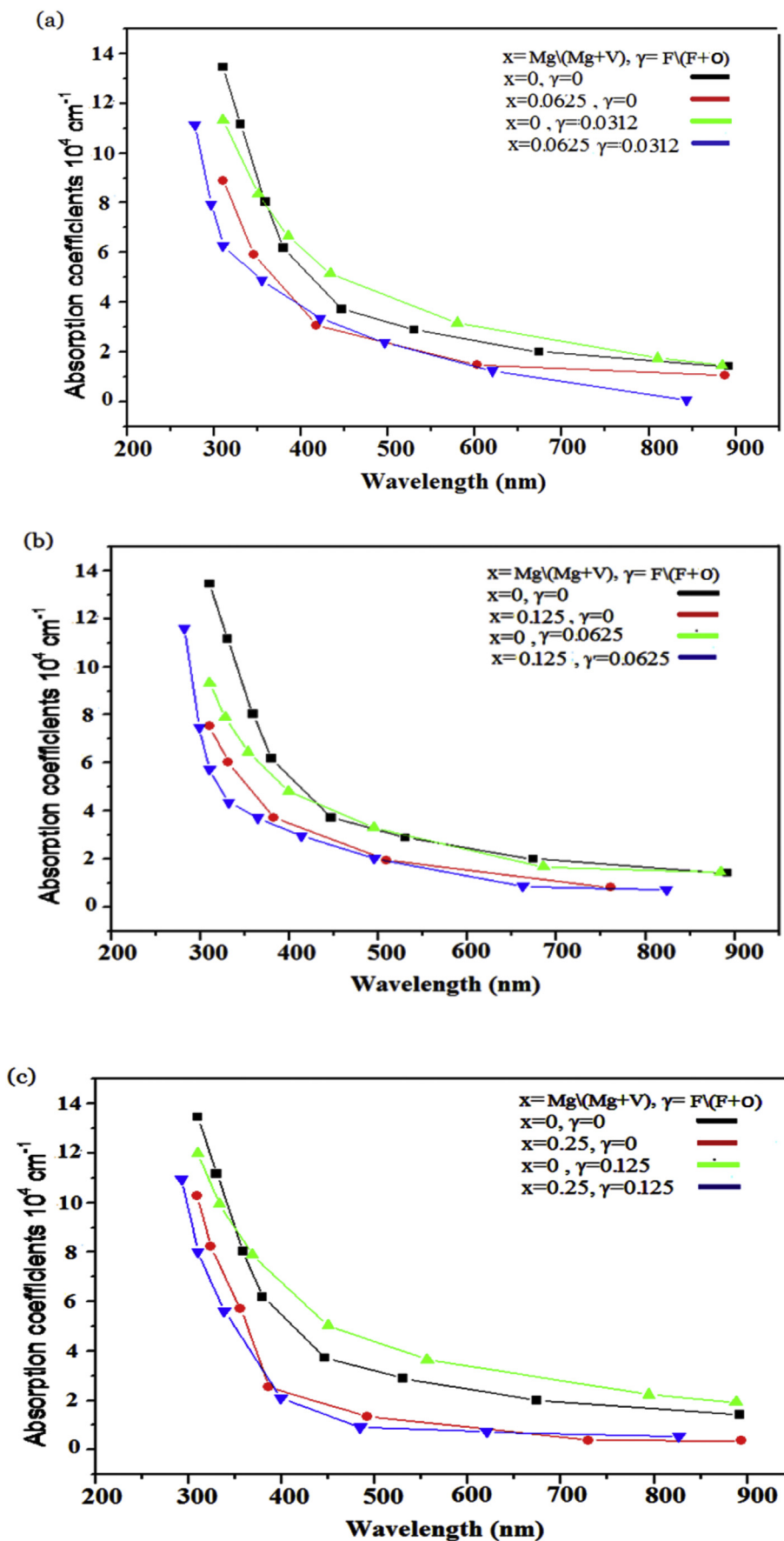


Fig. 5. The calculated visible absorption coefficients of Mg-, F-doped and Mg/F-codoped $M_1\text{-VO}_2$, comparing to the pure case, with the shown x and γ atomic ratios.

compared to the Mg-doped. These results are promising for experimental studies to explore other aspects, especially the transition temperature, which remains inapplicable with Mg-doped system.

Acknowledgments

This work is supported by the joint scientific research project Algeria/South Africa, between the Laboratory of Materials Discovery-URMER of the A. Belkaid University of Tlemcen and the Materials Research Division of the iThemba Labs-National Research Foundation N° 257/27/12/2011. We also acknowledge partial funding supports from the Thematic Agency of Research in Science and Technology (ATRST) N° Pro Thème/61/2015.

References

- [1] F.J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* 3 (1959) 34–36.
- [2] G. Andersson, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 623–628.
- [3] S.M. Babulanam, T.S. Eriksson, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Sol. Energy Mater.* 16 (1987) 347–363.
- [4] R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, P.B. Allen, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 3043.
- [5] T.M. Rice, H. Launois, J.P. Pouget, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 3042.
- [6] T.D. Manning, I.P. Parkin, R.J.H. Clark, D. Sheel, M.E. Pemble, D. Vernadov, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2936–2939.
- [7] I.P. Parkin, R. Binions, C. Piccirillo, C.S. Blackman, T.D. Manning, *J. Nano Res. SW* 2 (2008) 1–20.
- [8] A. Cavalleri, C. Tóth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, J.C. Kieffer, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 237401.
- [9] J. Cao, W. Fan, Q. Zhou, E. Sheu, A. Liu, C. Barrett, J. Wu, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 2138.
- [10] W. Fan, S. Huang, J. Cao, E. Ertekin, C. Barrett, D.R. Khanal, J.C. Grossman, J. Wu, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 241105.
- [11] M.A. Sobhan, R.T. Kivaisi, B. Stjerna, C.G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 44 (1996) 451–455.
- [12] C.S. Blackman, C. Piccirillo, R. Binions, I.P. Parkin, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4565–4570.
- [13] M.M. Qazilbash, A. Schafgans, K. Burch, S. Yun, B. Chae, B. Kim, H.-T. Kim, D. Basov, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 115121.
- [14] K. Shibuya, M. Kawasaki, Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 022102.
- [15] A. Romanyuk, R. Steiner, L. Marot, P. Oelhafen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1831–1835.
- [16] T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson, *Thin Solid Films* 436 (2003) 269–272.
- [17] H.M. Pinto, Joao Correia, Russell Binions, Clara Piccirillo, Ivan P. Parkin, Vasco Teixeira, *Mater. Sci. Eng.* 587 (2008) 640–644.
- [18] Jinhua Li, Ningyi Yuan, Taibin Xie, Didi Dan, *Adv. Opt. Manuf. Technol.* 61490 B (2006), <http://dx.doi.org/10.1117/12.674198>.
- [19] X. Cao, N. Wang, S. Magdassi, D. Mandler, Y. Long, *Sci. Adv. Mater.* 6 (2014) 558–561.
- [20] Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, C. Cao, *Nano Energy* 1 (2011) 221–246.
- [21] S.-Y. Li, N.R. Mlyuka, D. Primetzhofer, A. Hallén, G. Possnert, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 161907.
- [22] S. Hu, S.-Y. Li, R. Ahuja, C.G. Granqvist, K. Hermansson, G.A. Niklasson, R.H. Scheicher, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 201902.
- [23] S. Chen, L. Dai, J. Liu, Y. Gao, X. Liu, Z. Chen, J. Zhou, C. Cao, P. Han, H. Luo, M. Kanahira, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 17537–17543.
- [24] N.R. Mlyuka, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 171909.
- [25] L. Dai, S. Chen, J. Liu, Y. Gao, J. Zhou, Z. Chen, C. Cao, H. Luo, M. Kanahira, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 11723–11729.
- [26] W. Burkhardt, T. Christmann, S. Franke, W. Kriegseis, D. Meister, B.K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, *Thin Solid Films* 402 (2002) 226–231.
- [27] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R.V. Kruzelecky, J. Margot, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1958–1960.
- [28] K.A. Khan, C.G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 4.
- [29] A. Bi, J. Zhu, *J. Exp. Nanosci.* (2012) 1–8 ahead-of-p.
- [30] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [31] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561.
- [32] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [33] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186.
- [34] P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9982.
- [35] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207–8215.
- [36] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 219906.
- [37] V. Eyert, *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 016401.
- [38] J.E. Coulter, E. Manousakis, A. Gali, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 041107.
- [39] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372–1377.
- [40] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [41] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [42] V. Melnik, I. Khatsevych, V. Kladko, A. Kuchuk, V. Nikirin, B. Romanyuk, *Mater. Lett.* 68 (2012) 215–217.
- [43] R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, P.B. Allen, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 3389–3392.
- [44] J.M. Longo, P. Kierkegaard, C.J. Ballhausen, U. Ragnarsson, S.E. Rasmussen, E. Sunde, N.A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 420–426.
- [45] A. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* 72 (2003) 2433.
- [46] M. Haverkort, et al., *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 196404.
- [47] J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 490–500.
- [48] S. Biermann, et al., *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 026404.
- [49] A. Liebsch, et al., *Phys. Rev. B* 71 (2005) 085109.
- [50] M.S. Laad, et al., *Phys. Rev. B* 73 (2006) 195120.
- [51] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 4993.
- [52] K. Okazaki, H. Wadati, A. Fujimori, M. Onoda, Y. Muraoka, Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 165104.
- [53] R. Ahuja, S. Auluck, J.M. Wills, M. Alouani, B. Johansson, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 4999–5005.
- [54] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 045112.

Résumé

Le progrès dans le développement de revêtements à haut rendement énergétique sur le verre a conduit à l'étude de verre intelligent avec des revêtements fonctionnels spéciaux qui peuvent réguler l'énergie solaire en réponse à un stimulus externe. Les fenêtres intelligentes thermochromiques sont intéressantes car elles sont visiblement transparentes et elles peuvent intelligemment contrôler la quantité de chaleur solaire (dans la région proche de l'infrarouge) en réponse aux changements de température ambiante. Parmi les problèmes qui ont entravé les applications pratiques de ces vitres est la faible transmission lumineuse. Nous utilisons la technique du dopage pour atteindre les propriétés souhaitables.

Les propriétés énergétiques, électroniques et optiques du M_1 -VO₂ dopé au Mg, F et codopé au Mg\F ont été calculées en utilisant le premier principe avec la fonctionnelle hybride (HSE06). L'incorporation de F et Mg en M_1 -VO₂ sert à réduire l'absorption sous irradiation de lumière visible. Par conséquent, l'énergie de gap s'élargit entre la bande $d_{||}$ liante et la bande π^* anti-liante ; cela est dû aux contraintes internes induites par les atomes Mg le long l'axe a, et la forte électronégativité des atomes de F par rapport à celle des atomes d'O.

Mots clé : VO₂, DFT-hybride HSE06, co-dopage au Mg\F, fenêtres intelligents, absorption.

Abstract:

Progress in the development of energy-efficient coatings on glass has led to the study of smart glass with special functional coatings that can regulate solar energy in response to an external stimulus. Thermochromic smart windows are considered attractive because they are visibly transparent and can intelligently control the amount of solar heat (mainly in the near-infrared region) in response to changes in ambient temperature. Among the issues that have hindered the practical applications of VO₂ in window is the low luminous transmittance. We used doping approach to achieve the desirable properties.

The energetic, electronic structures and optical properties of Mg-, F-doped and Mg\F-codoped M_1 -VO₂ systems have been investigated using first-principles calculations with the HSE06 functional theory. The incorporation of F and Mg into M_1 -VO₂ serves to reduce the absorption under visible-light irradiation. Consequently, the band-gap is widened between lower $d_{||}$ and π^* sub-bands; this is due to the internal stress induced by Mg atoms along a-axis, and the high electronegativity of F atoms compared to that of O atoms.

Key words:

VO₂, HSE06 hybrid-DFT, Mg\F-codoping, Smart windows, Absorption.

ملخص

أدى التقدم في تطوير طلاء الزجاج الموفرة للطاقة الى اعطاء اهمية كبرى لدراسة ما يسمى بالزجاج الذكية والذي يعتمد على طلاء خاص بإمكانه تنظيم الطاقة الشمسية باستجابة لحافز خارجي تعتبر النوافذ الذكية الحرارية جذابة لأنها شفافة ويمكن السيطرة بذلك على كمية الحرارة (بالمنطقة القريبة من الأشعة تحت الحمراء) باستجابة للتغيرات في درجة حرارة المعتدلة ومن بين القضايا التي أعاققت التطبيقات العملية لمادة هي النفاذية الضعيفة للأشعة المرئية ولتخطي هذه العوائق استعملنا طريقة التنشيط بالشوائب

نقوم بدراسة الخصائص الطاقة البنية الالكترونية و البصرية لأنظمة المنشطة بإضافة الشوائب التالية الفلور والمغنيسيوم والدمج بين هاتين الاخيرتين وتم تحقيق ذلك بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية الهجينة HSE06,

إدماج ذرة الفلور والمغنيسيوم في VO_2-M_1 يعمل على تقليل امتصاص أشعة الضوء مرئية. ونتيجة لذلك، يتم توسيع نطاق الفجوة بين المدار الطاقوي $d_{||}$ والمدار π^* . ويرجع ذلك إلى التوتر الداخلي الناجم عن ذرات المغنيسيوم على طول المحور، والكهرو سلبية عالية من ذرات الفلور مقارنة بما هي عليه ذرات الاكسجين.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية الهجينة HSE06, VO₂, Mg\F, التنشيط, الامتصاص, النوافذ الذكية