



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 Semi-conducteurs

Par :

M^{lle} MAHMOUDI Ammaria

Sur le thème

L'évolution des propriétés optiques et électroniques en fonction du dopage des oxydes des métaux de transition utilisés comme matériaux intelligents.

Soutenue publiquement le 10/11/2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr MERAD Abdelkrim	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme FARAOUN Houda Imane	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BENSAOULA Abdelhakim	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr BENZAIER Abdenour	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes	Examineur
Mme LAHMAR Yamina	Directeur de Recherche	CDTA-Alger	Examineur

*Division d'Etude et Prédiction des Matériaux (DEPM)
Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER)*

Remerciements

Le travail rapporté dans cette thèse est réalisé au sein de la Division Etude et Prédiction des Matériaux (DEPM) affiliée à l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université de Tlemcen.

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je remercie tout d'abord mes parents et mes sœurs qui n'ont ménagé aucun effort pour la réussite de ce travail.

Je remercie aussi **Mr. Abdelkerim MERAD** professeur à l'université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Mr. Abdelhakim BENSAOULA**, Professeur de l'Université de Tlemcen, **Mr. Abdenour BENZAIK** Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes et à **Mme. Yamina LAHMAR** Docteur à CDTA d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont aussi à mon Directeur de thèse **Mme Houda Imane FARAOUN** Professeur à l'université de Tlemcen, pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de cette thèse malgré c'est lourde tâche administratives ainsi que de m'avoir honoré en me proposant ce sujet de thèse. Je lui exprime toute ma gratitude pour sa confiance.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous mes collègues et amis pour leur soutien qui m'ont apporté, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près et de loin au bon déroulement et à la réussite de ce travail et plus particulièrement mes collègues **Dr. Mostafa Kerim BENABADJI** et **Malika DERGAL** pour leur aide précieuse et pour le partage de leurs connaissances scientifiques.

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

*« On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ; on ne
voit que ce qui reste à faire. »*

Marie Curie

Table des Matières

Introduction Générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I : Les oxydes métalliques pour des applications électrochromiques

1. Introduction.....	04
2. Matériaux Intelligents	05
3. Matériaux Chromiques	06
4. Matériaux Electrochromiques	07
4.1 Historique et fondements.....	07
4.2 Définition.....	08
4.3 Principe de fonctionnement	09
4.4 Avantages de la technologie électrochrome.....	11
4.5 Développement industriel des dispositifs électrochromes.....	12
5. Les Oxydes Métalliques.....	13
5.1 Etude du trioxyde de tungstène WO_3	14
5.1.1 Les caractéristiques de WO_3	14
5.1.2 Propriétés électrochromes.....	15
5.2 Etude du trioxyde de tungstène MoO_3	18
5.2.1 Les caractéristiques de MoO_3	18
5.2.2 Propriétés électrochromes.....	19
Référence.....	21

Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT): Formalisme et Implémentation

1. Introduction.....	26
2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	26
2.1. Problème à N-corps	27
2.2. L'Approximation de Born-Oppenheimer	29
2.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	30
2.4. Les équations de Kohn-Sham.....	32
2.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation	33
2.5.1. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)	34
2.5.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	35
2.5.3. Modèle d'Hubbard : DFT+U	36
2.6. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	37
3. Méthode utilisée.....	38
3.1. Le théorème de Bloch et les ondes planes.....	38
3.2. Pseudo-potentiels	40

4. Les fonctionnelles hybrides.....	42
4.1. Le fonctionnel hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)	42
5. Les propriétés optiques	43
5.1. Constante diélectrique statique.....	45
5.2. La transition directe Inter-bande.....	46
5.3. La transition indirecte Inter-bande.....	46
6. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)	47
Référence	49

Chapitre III : Etude des propriétés physiques du MO_3 (M= Mo et W) avec l'insertion de Lithium

Partie A : Etude des oxydes de type MO_3 (M= Mo, W)	53
1. Détails de calcul	53
2. Propriétés structurales.....	54
2.1. Stabilité structurale.....	54
2.2. Stabilité énergétique	57
3. Propriétés électroniques.....	58
4. Propriétés optiques	60
Partie B : Etude de l'effet d'insertion du Li sur les propriétés électroniques et optiques de MO_3	63
1. Propriétés structurales.....	63
2. Structure électroniques.....	65
2.1. Stabilité énergétique.....	65
2.2. Propriétés électroniques.....	65
3. Propriétés optiques.....	68
4. Conclusion.....	69
Référence.....	70
Conclusion Générale.....	72

Liste des Tableaux

Chapitre I : Les oxydes métalliques pour des applications électrochromiques

Tableau 1: Propriétés des matériaux inorganiques électrochromes les plus étudiés.	09
Tableau 2. Structures du trioxyde de tungstène	14
Tableau 3. Paramètres structurels de la phase orthorhombique α -MoO ₃ [82]. Le groupe d'espace est Pbnm; les paramètres de maille sont $a = 3,963 \text{ \AA}$, $b = 13,855 \text{ \AA}$ et $c = 3,696 \text{ \AA}$.	17

Chapitre III : Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes MO₃ (M= Mo et W) avec l'insertion de Lithium

Tableau 1. Calcul des paramètres de structures des différents éléments (en \AA) et les modules de compressions en (GPa) en comparaison avec les références expérimentales.	50
Tableau 2. Paramètres de maille (a, b et c) et module de compression B du MO ₃ (M : Mo, W).	53
Tableau 3. Les valeurs des enthalpies de formation (ΔH_{form}) calculées pour MO ₃ (M: Mo, W), comparées aux valeurs expérimentales citées entre parenthèses.	54
Tableau 4. Les valeurs des énergies des bandes interdites (E_g) en eV pour MO ₃ (M: Mo, W).	56
Tableau 5. Paramètres de maille (a, b et c) et module de compression B du LiMO ₃ (M : Mo, W).	60
Tableau 6. Les enthalpies de formation (ΔH_{form}) en eV pour LiMO ₃ (M: Mo, W).	61
Tableau 7. Les valeurs des énergies des bandes interdites (E_g) en eV pour LiMO ₃ (M: Mo, W).	63

Liste des Figures

Chapitre I : Les oxydes métalliques pour des applications électrochromiques	
Figure 1. Propriétés optiques réversibles, c'est-à-dire que l'état initial doit être retrouvé (restauré) par application d'une tension $-U$	08
Figure 2. Représentation schématique d'un dispositif électrochrome.....	10
Figure 3. Structure typique d'un électrochrome de type inorganique en état décoloré (a) et en état coloré (b) avec les mouvements des ions et photos d'une verrière électrochrome Sage-Saint-Gobain en états coloré et décoloré.....	10
Figure 4. Diverses applications des dispositifs électrochromes.....	11
Figure 5. Représentation d'un réseau tridimensionnel WO_3 (a) Octaèdre régulier WO_6 (b).....	14
Figure 6. Représentation schématique de la structure α - MoO_3 (a) La couche de la structure α - MoO_3 (b) distances de liaison Mo-O (Å) (c).....	18
Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT): Formalisme et Implémentation	
Figure 1. Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_C= 3.2$ u.a.).....	38
Figure 2. La transition directe de bande.....	43
Figure 3. La transition indirecte de bande.....	43
Figure 4. Principe du cycle auto-cohérent de VASP.....	44
Chapitre III : Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes MO_3 (M= Mo et W) avec l'insertion de Lithium	
Figure 1. Structure cristalline de (a) Cubique WO_3 , (b) α - MoO_3	50
Figure 2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour MoO_3 : (a) GGA (b) GGA+U (c) HSE.....	52
Figure 3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour WO_3 : (a) GGA (b) GGA+U (c) HSE.....	52

Figure 4. Densités d'états totales et partielles du α -MoO ₃ calculée à partir de la méthode GGA-PBE, comparé aux GGA+U et HSE06.....	55
Figure 5. Densités d'états totales et partielles du WO ₃ calculée à partir de la méthode GGA-PBE, comparé aux GGA+U et HSE06.....	55
Figure 6. Représentation des propriétés optiques du MoO ₃ :(a) la partie imaginaire et (b) la partie réelle calculées de la fonction diélectrique, (c) l'absorption, (d) la réflectivité, (e) le coefficient d'extinction et (f) le spectre d'énergie de perte.....	57
Figure 7. Représentation des propriétés optiques du WO ₃ :(a) la partie imaginaire et (b) la partie réelle calculées de la fonction diélectrique, (c) l'absorption, (d) la réflectivité, (e) le coefficient d'extinction et (f) le spectre d'énergie de perte.....	58
Figure 8. Supercellules contenant 32 et 64 atomes respectivement dopé en Li de (a) LiMoO ₃ (b) LiWO ₃	60
Figure 9. Densités d'états totales et partielles du MoO ₃ pur et dopé au Li.....	62
Figure 10. Densités d'états totales et partielles du WO ₃ pur et Li dopé.....	63
Figure 11. La variation du coefficient d'absorption avec différentes configurations du Li comparé à l'état pur MoO ₃	64
Figure 12. La variation du coefficient d'absorption avec différentes configurations du Li comparé à l'état pur WO ₃	65

Introduction Générale

Introduction Générale

Les premières civilisations se sont construites grâce à des matériaux naturels : le bois, la pierre, le cuir, l'os, la corne, le lin ou le chanvre. Ensuite connu la révolution, mais plus récemment, l'émergence des matières plastiques, puis des composites, dans le bâtiment, l'automobile l'aéronautique, le sport ou le secteur militaire. Un objet naturel ou en matière plastique dépend des caractéristiques de la matière qui le constitue. Mais progressivement, les chercheurs et les ingénieurs ont eu le besoin d'utiliser des matériaux comportant eux-mêmes leurs propres fonctions. Des matériaux multifonctionnels capables de s'adapter à leur environnement. C'est l'avènement des matériaux intelligents, nés au début des années 80 de travaux menés principalement aux États-Unis dans le domaine de l'aérospatiale et qui concernent aujourd'hui tous les secteurs d'activités. Grâce aux matériaux intelligents les fonctions sont inscrites dans la forme et dans la matière. Les matériaux deviennent adaptatifs et évolutifs.

Les matériaux intelligents célèbrent aussi dans les secteurs les plus divers, allant de la grande surface de vitrage dans les bâtiments, les voitures, les avions, et pour certains types d'affichage électronique connu sous le nom 'chromogéniques'. Il s'agit principalement de trois catégories de matériaux connaissant de nombreuses applications dans des secteurs divers : les alliages à mémoire de forme (AMF), électrostrictifs, magnétostrictifs et les matériaux piézo-électriques [1].

Les chromogéniques sont les matériaux qui varient leurs propriétés optiques sous l'effet d'un stimulus extérieur. Les matériaux plus largement connus sont les matériaux photochromiques qui assombrissent quand l'intensité de lumière tombe sur le matériel. Les propriétés optiques des matériaux thermochromiques changent avec la température. Les matériaux électrochromiques changent leur couleur quand un champ électrique extérieur est appliqué ; qui fait l'objet de notre travail.

L'électrochromisme est le phénomène de transformation de caractéristiques visuelles des matériaux avec application d'un potentiel extérieur à leurs extrémités. Le phénomène apparaît pour de nombreux matériaux inorganiques et organiques, les premiers occupant la plus grande part de recherche, grâce aux possibilités qu'ils fournissent à des applications pratiques.

Les Oxydes de métaux de transition (TMO_s) représentent une classe très intéressante de matériaux semi-conducteurs, largement connus, pour leurs applications technologiques importantes, en particulier, dans le domaine des dispositifs d'affichage, fenêtres intelligentes optiques, des dispositifs électrochromes (DPE) et les capteurs de gaz [2-5]. Le phénomène électrochromique apparaît particulièrement intense par les oxydes des métaux et surtout aux oxydes de tungstène (WO_3),

molybdène (MoO_3), nickel (NiO) et vanadium (V_2O_5), etc. MoO_3 [6-9] et WO_3 [10] présentent diverses propriétés importantes, y compris l'effet électrochrome [11].

Les oxydes de métaux de transition présentent des effets électrochromiques pendant réduction et oxydation par l'injection des ions et électrons qui modifient leur structure électronique responsable du changement de ses qualités visuelles. L'effet électrochromique dans des composés inorganiques se produit par l'absorption des électrons (e^-) Et d'ions (A) générés simultanément et injectés dans le réseau. Ceci est exprimé par l'équation : $\text{MO}_3(\text{Transparent}) + x\text{A}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{A}_x\text{MO}_3(\text{Coloré})$. Généralement on utilise des ions des métaux alcalins (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+) qui possèdent un excellent effet électrochrome [4].

Le but de notre travail est d'étudier, théoriquement par la méthode du pseudo-potentiel ab initio, implémentée dans le code VASP, les propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes de type MO_3 (M= Mo, W) à l'état pur et après avoir incorporé le Lithium (Li) en insertion dans ces oxydes. La présentation de ces travaux va s'articuler en 3 chapitres.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une présentation bibliographique sur les matériaux intelligents en général et les matériaux électrochromiques en particulier et leurs applications les plus répandues. Ainsi un état de l'art du MO_3 (M= Mo, W) dopé aux différents éléments et spécialement le Lithium d'un point de vue expérimental est présenté.

Le second chapitre présente les méthodes ab initio ayant permis l'étude de la structure électronique et des propriétés optiques des oxydes. La théorie de la fonctionnelle de densité et les différentes approximations utilisées dans cette thèse seront décrites. Le troisième chapitre expose les résultats de l'étude ab initio des propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes de type MO_3 (M= Mo, W) à l'état pur ainsi nous présentons une étude de ces oxydes après l'incorporation du Lithium (Li) en insertion dans les composés initiaux et leurs interprétations. Enfin, une conclusion générale reviendra sur les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Références

- [1] J. Rosnay, « les matériaux intelligents », 278^{eme} conférence de l'Université de tous les savoirs (CNAM), France (2000).
- [2] K. Hinokuma, A. Kishimoto, T. Kudo, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 876–879
- [3] C.M. Lampert, C.G. Granqvist(Eds.), *SPIE Optical Engineering Press*, Bellingham WA, 1990.
- [4] C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Amsterdam, 1995.
- [5] S.S. Sunu, E. Prabu, V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar, T. Gnanasekaran, *Sens Actuators B* 94 (2003) 189–196.
- [6] A. Guerfi, R.W. Paynter, L.H. Dao, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3457–3464
- [7] S.K. Deb, *Proc. R. Soc. A* 304 (1968) 211–231.
- [8] M.R. Tubbs, *Phys. Status Solidi A* 21 (1974) 253–260.
- [9] C. Sella, M. Maaza, O. Nemraoui, J. Lafait, N. Renard, Y. Sampeur, *Surf. Coat Technol.* 98 (1998) 1477–1482.
- [10] W.C. Dautremont-Smith, *Displays* 3 (1982) 3–22.
- [11] C.M. Lampert, *Sol. Energ. Mater.* 11 (1984) 1–27.

Chapitre I

Les oxydes métalliques pour des applications électrochromiques

1. Introduction
 2. Matériaux Intelligents
 3. Matériaux Chromiques
 4. Matériaux Electrochromiques
 - 4.1 Historique et fondements
 - 4.2 Définition
 - 4.3 Principe de fonctionnement
 - 4.4 Avantages de la technologie électrochrome
 - 4.5 Développement industriel des dispositifs électrochromes
 5. Les Oxydes Métalliques
 - 5.1 Etude du trioxyde de tungstène WO_3
 - 5.1.1 Les caractéristiques de WO_3
 - 5.1.2 Propriétés électrochromes
 - 5.2 Etude du trioxyde de tungstène MoO_3
 - 5.2.1 Les caractéristiques de MoO_3
 - 5.2.2 Propriétés électrochromes
- Références

1. Introduction

Depuis l'origine, les matériaux ont été classés en deux grandes catégories : les matériaux de structure qu'on utilise principalement pour leurs propriétés mécaniques (construction de bâtiments, armures...) et les matériaux fonctionnels ayant de nombreuses applications surtout pour leurs capacités à conduire le courant électrique, leurs transparences, etc...

Les matériaux fonctionnels dits intelligents associent leurs grands intérêts technologiques non seulement pour leurs morphologies (structures), mais aussi pour leurs motifs moléculaires et qui deviennent de plus en plus adaptatifs et évolutifs « Une véritable révolution pour le XXI^e siècle ». Ses derniers s'imposent aujourd'hui dans les secteurs les plus divers, allant du bâtiment aux équipements sportifs en passant par la biomédecine, la robotique ou le secteur militaire.

Dans le domaine de la construction par exemple, on peut prévoir des revêtements de façades (vitrage) changeant de couleurs, absorbant ou réfléchissant la lumière selon la température ambiante et même de fournir de l'énergie à partir de différences locales de températures (thermocouples) ou de vibrations naturelles (capteurs piézoélectriques) [1].

Les matériaux intelligents (Smart Materials) couvrent une large gamme de technologies développées. Un type particulier de cette classe de matériaux, connu sous le nom de *chromogéniques* [1], peut être utilisé dans le vitrage d'une grande surface dans les bâtiments, les voitures, les avions, et pour certains types d'affichages électroniques. Ces technologies sont constituées de médias à entraînement électrique comprenant l'électrochromisme, l'électrophorèse de particules en suspension, polymères à cristaux liquides en dispersion, thermochromiques chauffés électriquement, et gaschromiques. Parmi ces matériaux chromiques, les matériaux électrochromiques qui font désormais l'objet de cette thèse.

Dans ce chapitre, nous allons rappeler une description générale des matériaux intelligents et ces différentes classes. Nous décrivons ensuite en détail les matériaux électrochromiques tels que l'historique leurs propriétés intéressantes et quelques applications de ces matériaux. Des généralités sur les oxydes métalliques sont présentées après une discussion axée sur les trioxydes de métaux de transition M (W et Mo) qui nous intéresse.

2. Matériaux Intelligents

Les matériaux intelligents ou "*Smart Materials*" sont de plus en plus sujets de recherche dans de nombreux domaines scientifiques. Et sont innovants, permettant un développement technologique considérable dans de divers domaines tels que l'informatique, la robotique et le secteur médical, etc...

Un matériau intelligent sensible, adaptatif et évolutif, possède des fonctions qui lui permettent de se comporter comme un capteur (détecteur de signaux), un actionneur (déclencheur d'une action sur son environnement) ou parfois comme un processeur (traiter, comparer et stocker des informations). Ce matériau est capable de modifier spontanément ses propriétés physiques, par exemple sa forme, sa connectivité, sa viscoélasticité ou sa couleur (les matériaux chromiques) et ceci en réponse à des excitations naturelles ou provoquées venant de l'extérieur ou de l'intérieur du matériau. On cite à titre d'exemple, les fluctuations de températures, les sollicitations mécaniques ou encore l'influence des champs électriques ou magnétiques. Le matériau va donc adapter sa réponse en signalant une modification apparue dans l'environnement et dans certains cas provoquer une action de correction. Il devient ainsi possible de détecter des faiblesses de structures dans le revêtement d'un avion, des fissures apparaissant dans un bâtiment ou un barrage en béton, réduire les vibrations de pales d'hélicoptères, ou insérer dans les artères des filtres qui se déploieront pour réduire le risque de dispersion de cailloux sanguins.

Parmi plusieurs catégories de matériaux intelligents, trois d'entre elles sont dites classiques et qui voient leurs applications dans de divers secteurs à savoir :

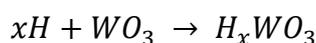
- Les alliages à mémoire de forme (AMF) : ces alliages subissent une transformation réversible suite à un changement de température [2].
- Les matériaux piézo-électriques : qui génèrent une tension électrique lorsqu'ils subissent une contrainte et vis-vers-ça. Le matériau piézo-électrique le plus connu est le cristal de quartz utilisé en horlogerie.
- Les matériaux magnétostrictifs : qui se déforment sous l'action d'un champ magnétique.

Ces trois catégories de matériaux intelligents sont les plus étudiées, mais il en existe d'autres. Notamment les fluides électro-rhéologiques capables de se rigidifier sous l'action d'un champ électrique. Il existe aussi des polymères conducteurs ou encore les matériaux Chromiques dont la couleur varie selon la température où des vitrages pouvant se colorer en fonction de certaines sollicitations extérieures. Il faut également mentionner, bien entendu, que les célèbres cristaux liquides qui interviennent dans les écrans des ordinateurs portables, des téléphones ou des montres et les semi-conducteurs peuvent être aussi considérés comme un type particulier des matériaux intelligents.

3. Matériaux Chromiques

Les matériaux dont les propriétés optiques varient pour répondre de façon réversible à un stimulus extérieur sont appelés “*chromiques*” [3], et ceci en changeant leurs couleurs. Ce changement de couleurs peut avoir lieu entre un état incolore et un état coloré, ou entre deux états colorés différents [4, 5]. Dans la plupart des cas, le chromisme est basé sur un changement dans les états électroniques des molécules, en particulier les états « d » de chaque atome. Ce phénomène est induit par différents stimulateurs externes qui peuvent modifier la densité électronique de la substance. Les différents chromismes sont nommés en fonction de la sollicitation qui déclenche la réaction de changement de couleur. Donc, le chromisme peut être classé selon les types de stimuli utilisés et qui sont :

- **Le Photochromisme** : Ce phénomène est basé sur la formation de centres de couleur de lumière induite par des cristaux, la précipitation de particules d'un métal dans un verre, ou d'autres mécanismes réversibles. Le stimulus extérieur est la lumière [3]. Des colorants photochromes existent et sont déjà utilisés pour de nombreuses applications [6].
- **Le Thermo chromisme** : qui est induit par la chaleur, à savoir un changement de température.
- **L'Electrochromisme** : est induit par le gain et la perte d'électrons. Le stimulus extérieur est donc d'origine électrique.
- **Le Piezochromisme** : le stimulus extérieur est la pression.
- **L'Halochromisme** : le stimulus extérieur est le pH.
- **Le Gazochromisme** : le stimulus extérieur est la présence alternative des gaz d'Oxygène et d'Hydrogène fortement dilués. Par exemple l'Hydrogène colore le WO_3 par la réaction :



Toutefois, d'autres types de chromismes subsistent. On cite l'*ionochromisme* dû aux interactions avec des composés ioniques, ou encore le *solvatochromisme* qui est une réaction de changement de couleur se produisant lorsque le matériau est mis dans un solvant.

Les matériaux fonctionnels en vogue sont ceux aux propriétés photochromiques, thermo chromiques et l'électrochromiques très intéressantes. Dans cette optique, notre travail est orienté vers l'étude et l'appréciation d'une des propriétés majeures de cette classe de matériaux qui n'est d'autre que l'*électrochromisme*.

4. Matériaux Electrochromiques

4.1. Historique et fondements

Historiquement, le phénomène d'électrochromisme a vu son apparition depuis 1704, avec les travaux de Diesbach sur le bleu de Prusse, utilisé comme colorant. Au cours du XXe siècle, les chimistes ont étendu la gamme des matériaux électrochromes et ils proposent maintenant des palettes étendues de couleurs. Bien que le mot chrome désigne la couleur et donc la partie visible du spectre de la lumière, l'application de dispositifs électrochromes aux vitrages actifs ou intelligents a ouvert la définition du phénomène à toute atténuation de la radiation solaire dans les domaines ultraviolet, visible et infrarouge.

Le phénomène de changement de couleur de ces matériaux est connu depuis le début du XIXe siècle. En 1815, le Suédois Jöns Jacob Berzelius [7] rapportait que l'oxyde de tungstène (WO_3) pur, de couleur jaune pâle, devient bleu profond s'il subit une réaction de réduction et ce travail suivi par Wöhler en 1824 [8]. Aujourd'hui encore, l'oxyde de tungstène reste l'un des matériaux électrochromes les plus étudiés.

Au XXe siècle, de nombreux dispositifs et applications électrochromes ont été développés. Citons quelques exemples : En 1929, un brevet a été déposé pour un appareil qui procède à l'oxydation d'ions iodure (I^-) pour produire de l'iode moléculaire (I_2). Ce dernier réagit ensuite avec un précurseur de colorant par oxydation chimique pour produire une couleur intense. Ces recherches sont poursuivies par Kobosew et Nekrassow en 1930 [9] et Brimm en 1951 [10].

En 1942, un système d'impression électrochrome « papier à écrire électrolytique » a été breveté. Le papier est imprégné de particules d'oxyde de tungstène ou d'oxyde de molybdène (MoO_3). Une électrode joue le rôle d'un stylet, qui réduit l'oxyde de tungstène au contact du papier et laisse une image bleu-gris. En 1953, Thaddeus Kraus de la Société Balzers AG, au Liechtenstein, a proposé d'utiliser la décoloration réversible de l'oxyde de tungstène pour réaliser des écrans d'affichage.

Le premier travail de référence présentant les propriétés de l'électrochromisme date de 1969 [11]. Et le premier brevet utilisant des matériaux électrochromes a été déposé par Philips en 1973 [12]. Les matériaux électrochromes sont aujourd'hui utilisés principalement dans les domaines du bâtiment et l'automobile.

Par ailleurs, quelques ouvrages de références peuvent être consultés. L'œuvre récente de P. Monk [13], agrémentée de nombreuses références, donne un aperçu général et accessible de l'électrochromisme. H. Byker a présenté en 1994 une revue de l'ensemble des matériaux électrochromes disponibles avec un point de vue technologique et économique [14]. En 1995,

Granqvist a fait un bilan des matériaux électrochromes inorganiques et de leurs applications éventuelles [15].

4.2. Définition

Les matériaux dits électrochromes, que l'on peut rapprocher de la famille des X-chromes, peuvent changer de couleur sous l'effet d'un courant électrique [16]. Ces matériaux modulent leurs propriétés optiques en fonction de la charge (électrons et ions) d'insertion / extraction [17, 18]. On les utilise notamment pour réaliser des vitrages électrochromiques qui s'opacifient à volonté. Les propriétés optiques des matériaux électrochromes sont liées à leur état d'oxydation, et peuvent en conséquence être modifiées en jouant sur le procédé d'oxydo-réduction, c'est-à-dire le gain (réduction) ou la perte (oxydation) d'électrons [19-22]. Les matériaux électrochromes ont la capacité de conserver la couleur obtenue suite à l'application d'un potentiel même dans l'absence du courant électrique: Appelé « *Effet Mémoire* » [21]. D'autre part, le changement de couleur est réversible lorsque la polarité de la tension est inversée [5] (Figure 1).

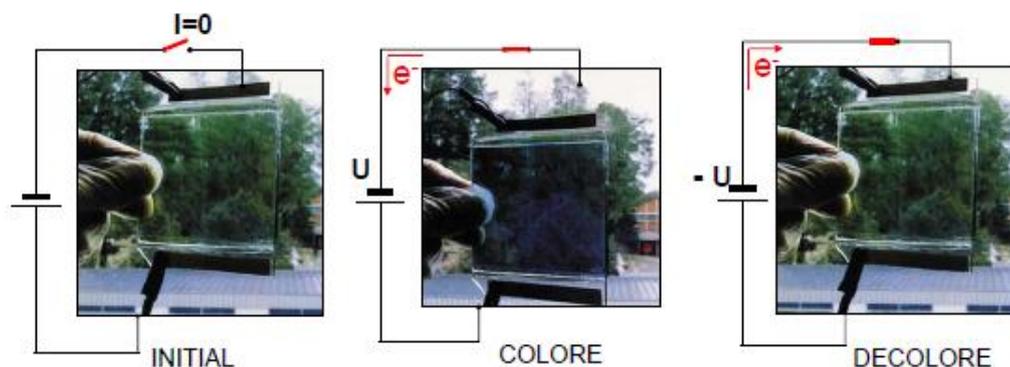


Figure 1. Propriétés optiques réversibles, c'est-à-dire que l'état initial doit être retrouvé (restauré) par application d'une tension $-U$.

Il existe quatre familles d'électrochromes (2 organiques et 2 inorganiques). Les 2 familles organiques regroupent les polymères conducteurs (ou autres composés macromoléculaires) [23] et les viologènes (ou métallopolymères) [24]. Les oxydes de métaux de transition et les bleus de Prusse (Hexacyanométallate) constituent les 2 familles inorganiques. Pour les composés électrochromes inorganiques, le phénomène de changement de couleur dépend du mouvement des cations et d'électrons au sein de la couche électrochrome. Les cations de petites tailles viennent s'intercaler dans les sites interstitiels de la structure inorganique cristallographique, provoquant un changement de la couleur du composé. Lorsque la tension est inversée, le phénomène inverse aura lieu. Les matériaux électrochromes utilisées dans les vitrages électrochromes sont généralement des matériaux

inorganiques du fait de leur stabilité thermique. Jusqu'au milieu des années 90, la plupart des matériaux électrochromes inorganiques étaient les oxydes métaux de transition [25].

Une liste non exhaustive des matériaux électrochromes inorganiques est rapportée dans le tableau 1. Comme pour tout matériau électrochrome, les oxydes métalliques peuvent être généralement divisés en deux groupes: les matières colorantes cathodiques (couleur à l'état réduit) et les matières colorantes (anodiques colorées à l'état oxydé).

Tableau 1: Propriétés des matériaux inorganiques électrochromes les plus étudiés.

<i>Oxyde</i>	<i>Coloration</i>		<i>Etat oxydé</i>	<i>Etat réduit</i>	<i>Réf.</i>
	<i>Cathodique (C)</i>	<i>Ou Anodique (A)</i>			
WO ₃	C		Transparent	Bleu	[26-27]
MoO ₃	C		Transparent	Bleu	[28]
TiO ₂	C		Transparent	Bleu	[29]
Li _x CoO ₂	A		Bleu foncé	Bleu	[30]
V ₂ O ₅	C		Jaune clair	Transparent	[31]
Nb ₂ O ₅	C		Transparent	Marron	[32]
NiO	A		Marron/Noir	Transparent	[33]
IrO _x	A		Bleu/Gris	Transparent	[34]

Tous les matériaux électrochromes existent dans différentes phases à savoir, la phase cristalline, polycristalline ou amorphe associée à différents mécanismes de Coloré / Blanc.

Les oxydes de métaux de transition sont généralement déposés sur des substrats par des techniques d'évaporation sous vide, de pulvérisation cathodique ou encore par sol-gel. Ils sont réputés pour leurs colorations intenses (état réduit). Les couleurs disponibles varient en fonction du métal. Par exemple, l'oxyde de tungstène (WO₃) et l'oxyde de molybdène (MoO₃) qui passent de transparent (état oxydé) vers le bleu (état réduit), Le V₂O₅ et Nb₂O₅ quant à eux génèrent un changement de couleur du jaune (état oxydé) vers le transparent (état réduit).

4.3. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des matériaux électrochromes, terme introduit en 1961 dans un contexte un peu différent par John Platt [35], de l'Université de Chicago, repose sur des réactions chimiques simples d'échange d'électrons (Figure 2). Lorsqu'on leur applique une faible tension électrique (en général de l'ordre de 1 Volt), les matériaux électrochromes voient leur couleur changer, s'estomper ou s'intensifier. La circulation des charges électriques déclenche dans ces matériaux une réaction de réduction (gain d'électrons) ou d'oxydation (perte d'électrons). Les propriétés optiques des molécules ayant réagi sont modifiées. Les longueurs d'ondes susceptibles d'absorber des

rayonnements lumineux sont différentes. La couleur du matériau change si ces longueurs d'ondes appartiennent au spectre visible.

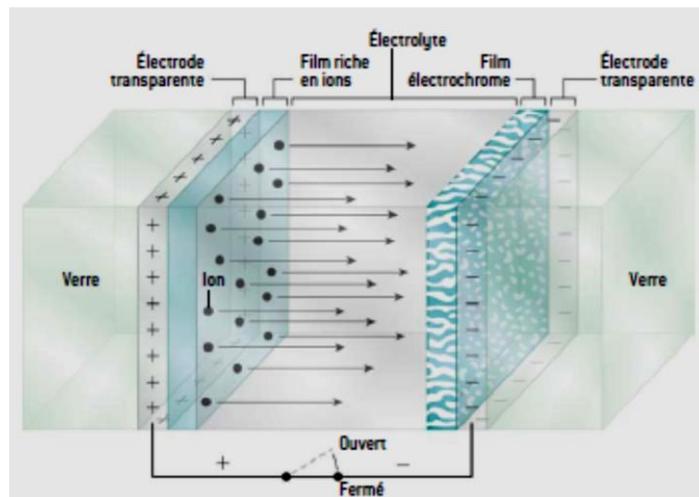


Figure 2. Représentation schématique d'un dispositif électrochrome [36].

Un électrochrome est comme une pile optique : anode, cathode et électrolyte (figure 3a), mais fonctionnant en mécanisme inverse par rapport à la pile électrique. On impose une faible tension (< 5 V) entre l'anode et la cathode, ce qui déclenche une réaction électrochimique. Les ions présents dans l'électrochrome, typiquement H^+ ou Li^+ , vont de l'anode à la cathode (ou inversement) en traversant l'électrolyte (figure 3b). Tout comme dans la pile électrique, l'électrolyte doit posséder une bonne conduction ionique mais ne doit pas être un conducteur électronique (sinon il se produira un court-circuit entre l'anode et la cathode). Quand les ions migrent vers l'anode, les propriétés optiques de cette dernière changent et elle passe d'un état décoloré à un état coloré. Si le courant est inversé, la migration des ions se fait dans la direction opposée (vers la cathode), donc l'anode passe d'un état coloré à un état décoloré. La couleur observée est liée aux propriétés chimiques des matériaux quand ils sont en état oxydé ou réduit. Dans le cas d'un électrochrome, la cathode, l'anode et l'électrolyte doivent être transparents puisque ses applications sont typiquement les vitrages pour les marchés de la construction et des transports.

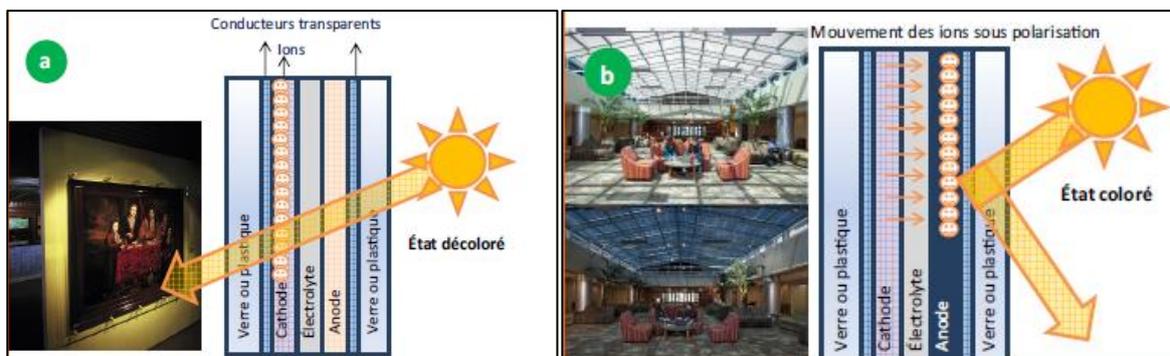


Figure 3. Structure typique d'un électrochrome de type inorganique en état décoloré (a) et en état coloré (b) avec les mouvements des ions et photos d'une verrière électrochrome Sage-Saint-Gobain en états coloré et décoloré.

4.4. Avantages de la technologie électrochrome

Tout au long de l'année, un bâtiment subit des variations d'ensoleillement importantes. En été, l'utilisation d'un vitrage à forte isolation thermique permet de réduire les coûts de climatisation. En hiver, en revanche, la radiation solaire est utile pour chauffer l'intérieur du bâtiment. Ce problème dynamique peut être résolu par une solution elle aussi dynamique : les vitrages électrochromes, grâce à leur transmission variable de lumière. Des études [37] ont montré que l'utilisation généralisée de telles fenêtres permettrait d'économiser chaque année jusqu'à 50% de l'énergie utilisée pour la climatisation. Un autre de leurs avantages est d'augmenter le confort visuel en gardant une certaine transparence et donc la visibilité vers l'extérieur.

Les dispositifs électrochromes ont été étudiés dans les domaines spectraux visible et proche infrarouge pour des applications telles que les vitrages à transmittance contrôlable pour le bâtiment [38], les toits et rétroviseurs pour le secteur automobile qui s'assombrissent automatiquement pour éliminer l'éblouissement [39-41] et dans certains avions, des hublots « intelligents » s'obscurcissent à volonté pour réduire la luminosité dans la cabine, les visières électrochromes [42] et les afficheurs [43] (figure 4).

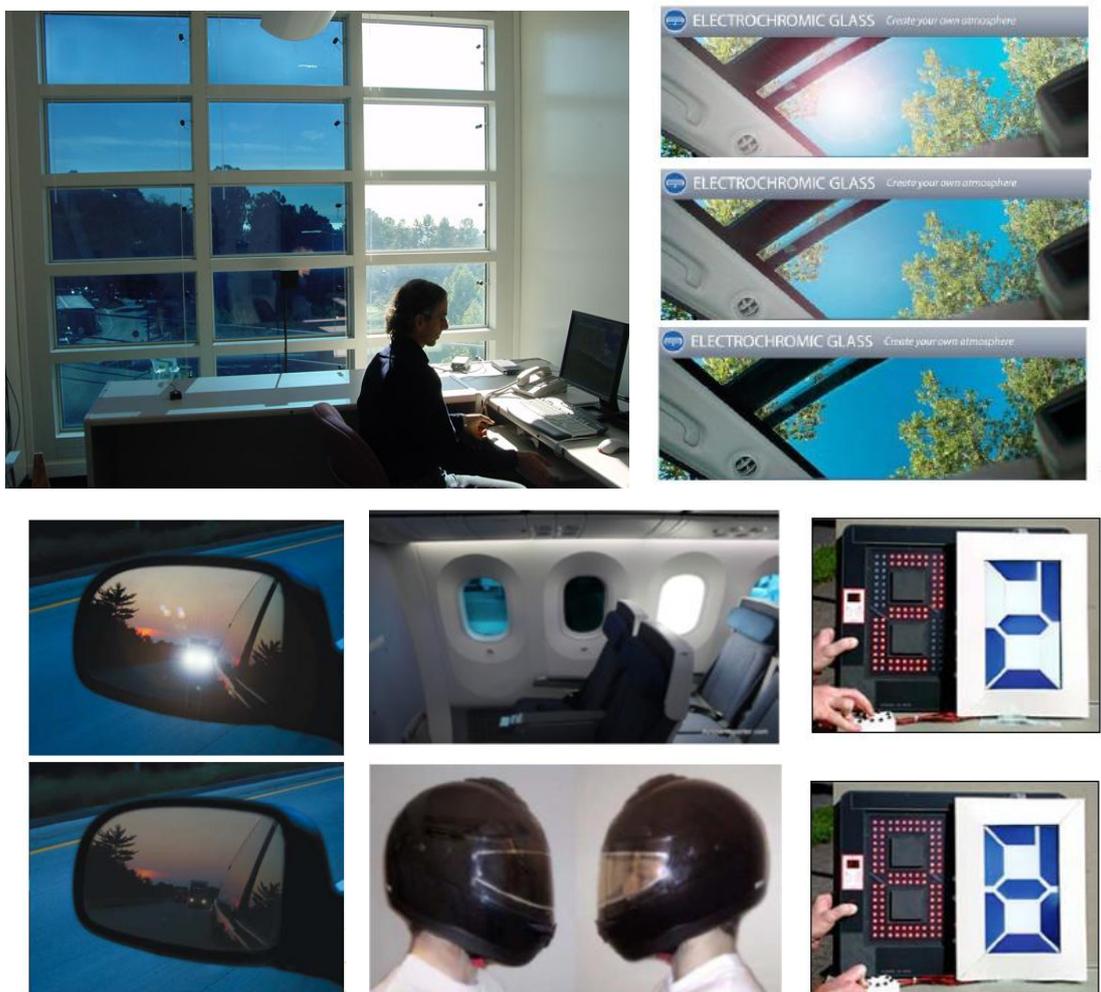


Figure 4. Diverses applications des dispositifs électrochromes [25]

Ces matériaux sont potentiellement intéressants pour l'économie d'énergie [44]. La consommation énergétique d'un bâtiment diminuerait grâce à un revêtement de toit électrochrome, sombre en hiver (pour mieux absorber l'énergie solaire) et clair en été, ou grâce à des vitrages électrochromes qui s'opacifieraient pour bloquer la lumière du soleil aux heures les plus chaudes de la journée.

Et toujours en matière d'économies d'énergie, l'un des avantages des dispositifs électrochromes est leur faible consommation électrique. En effet, un courant électrique est nécessaire pour créer la transition d'un état d'oxydation du matériau à un autre, mais le nouvel état se maintient avec peu ou pas d'énergie, par « effet de mémoire ». La couleur reste même quand on coupe le courant.

4.5. Développement industriel des dispositifs électrochromes

Le travail de recherche fondateur de Platt [35] portant sur des molécules organiques, pose les grands principes de l'électrochromisme. Mais le développement des électrochromes est dû aux travaux de Deb en 1969 [11]. De nombreux brevets sur les électrochromes ont été déposés au cours de ces dernières années. Ils suscitent donc un grand intérêt pour le bâtiment, mais aussi pour l'industrie

aérospatiale [45] et l'automobile [46]. Des vitrages en verre sont en phase de validation par les principaux verriers mondiaux (Saint-Gobain, Pilkington, Donnelly, etc...).

Par exemple, les rétroviseurs électrochromes:

- Rétroviseurs automobiles basés sur les viologènes : en 1987 par Gentex (Michigan, États-unis)
- Rétroviseurs automobiles basés sur WO_3 : en 1988 par Murakami Kaimeido (Japon)
- Rétroviseurs poids-lourds $\text{WO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{NiO}$: en 1991 par Donnelly et al. (États-unis)

Et se rajoute à eux les premières lunettes électrochromes en 1992 par Nikon (Japon).

A la fin des années 90, des vitrages électrochromes ont été installés sur la façade de la Stadtparkasse bank à Dresden en Allemagne [47].

Saint-Gobain est depuis longtemps un acteur majeur dans le développement des électrochromes, fournissant les toits des Ferrari Superamerica (2005) et Scagliette (2009), puis, et à travers sa filiale Sage, il investit en 2010 dans la construction de la première usine au monde de production de vitrages électrochromes grande taille pour le bâtiment.

Commercialisés par PPG Aerospace, les premiers hublots électrochromes passent d'un état clair à un état extrêmement sombre, ou à un état intermédiaire, simplement en effleurant un bouton. Ces hublots intelligents ont fait leur apparition en 2011 sur des avions de ligne (Boeing 787, ou Dreamliner) ainsi que sur des avions d'affaires (Hawker Beechcraft King Air 350i).

5. Les Oxydes Métalliques

De nombreux oxydes de métaux de transition (TMO pour Transition Metal Oxide) présentent des propriétés électroniques non conventionnelles caractéristiques des systèmes fortement corrélés. Les plus célèbres sont certainement les cuprates supraconducteurs à haute température critique et les isolants de Mott tel que NiO. Un certain nombre d'entre eux présente également des transitions métal-isolant sous l'effet de la température, de la pression ou de la composition comme les oxydes de vanadium V_2O_3 et VO_2 . Bien que largement étudiées, les propriétés électroniques de ces systèmes demeurent encore incomprises, notamment de part la difficulté théorique à traiter les corrélations électroniques. Dans cette section sont détaillées succinctement les caractéristiques générales des TMO essentielles à la compréhension de la physique des oxydes qui font l'objet de cette thèse. Le discours sera donc essentiellement axé sur les trioxydes de métaux de transition M (W et Mo).

Les Oxydes des métaux de transition tels que le trioxyde de Tungstène WO_3 et le trioxyde de Molybdène MoO_3 présentent des propriétés diverses et très importantes, y compris

l'électrochromisme. Cet effet est largement étudié dans ces matériaux en raison de leurs applications possibles dans les dispositifs d'affichage et les fenêtres intelligentes. Quand ces oxydes métalliques sont préparés en couches minces, ils peuvent être électrochimiquement commutés (de façon réversible) entre des états pratiquement incolores et des états très colorés. Cet axe a attiré l'attention de plusieurs équipes de recherche [48, 49], notamment l'équipe de Granqvist qui a étudié les deux oxydes à savoir l'oxyde de Nickel NiO et trioxyde de Tungstène WO₃ [50].

Dans la plupart des cas, la présence de l'oxyde de métal réduit produit un état coloré ; cet état résulte d'une absorption optique intense dans la région visible du spectre, due au transfert d'électrons entre atomes métalliques ayant des niveaux d'oxydation différents. Ce mécanisme est le même que celui qui confère au saphir son bleu profond.

5.1. Etude du trioxyde de tungstène WO₃

Les oxydes de tungstènes ont fait l'objet d'une recherche intense ces dernières années. Les investigations menées se sont concentrées sur la détermination des phases sous oxydes formées après traitement réducteur du trioxyde de Tungstène ainsi que sur sa réductibilité.

5.1.1. Les caractéristiques de WO₃

L'oxyde de Tungstène appartient à la famille des oxydes de métaux dits de transition (des métaux situés au centre du tableau périodique des éléments). Le trioxyde de Tungstène existe à l'état naturel sous forme de Wolframite. Il s'agit du minéral le plus commun d'une série d'oxydes de Tungstène représentée par la Ferbélite (FeWO₄) et la Hübnérite (MnWO₄). Il existe plusieurs structures cristallographiques de l'oxyde de Tungstène WO₃ qui dérivent par distorsions de la structure cubique de l'oxyde de rhénium ReO₃. Ces différentes phases de WO₃ existent dans des domaines de température bien définis (Tableau 2).

Tableau 2. Structures du trioxyde de tungstène

Phases	Symétrie	Groupe d'espace	Domaine de température	Réf.
α-WO ₃	Tétraгонаle	P4/mmm	≥ 720 °C	[51]
β-WO ₃	Orthorhombique	Pmnb	de 320 °C à 720 °C	[51]
γ-WO ₃	Monoclinique	P2 ₁ /n	de 17 °C à 320 °C	[52]
δ-WO ₃	Triclinique	P1̄	de -40 °C à 17 °C	[52]
ε-WO ₃	Monoclinique	Pc	≤ -40 °C	[52]
h-WO ₃	Hexagonale	P6/mmm	Conditions particulières de synthèse	[53][54]

Chacune de ces structures se décrit comme un réseau tridimensionnel (Figure 5-a) d'octaèdres WO₆ (Figure 5-b) connectés par les sommets partageant leurs Oxygènes apicaux O₁ et leurs Oxygènes plans O₂, chaque atome de Tungstène est entouré par six atomes d'Oxygènes voisins.

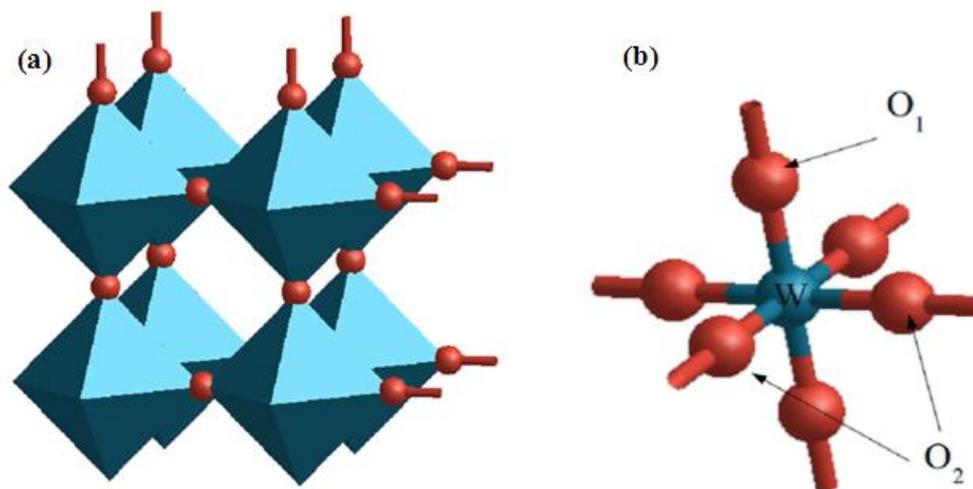


Figure 5. Représentation d'un réseau tridimensionnel WO_3 (a) Octaèdre régulier WO_6 (b)

La structure monoclinique simple est décrite par un réseau tridimensionnel d'octaèdre (WO_6). Globalement la structure du WO_3 peut être décrite comme la déformation d'un modèle cubique idéal (ReO_3), due précisément à la distorsion des octaèdres. Cette structure monoclinique est la plus stable du WO_3 à température ambiante et jusqu'à 600K, et est largement étudiée par diffraction des rayons X, ses paramètres de maille ($a = 0,730 \text{ nm}$, $b = 0,754 \text{ nm}$, $c = 0,769 \text{ nm}$ et $\beta = 90,892^\circ$) et son groupe d'espace $P2_1/n$ sont très bien connus [52].

Comme toutes les phases du trioxyde de Tungstène, la phase monoclinique ne diffère de la structure cubique idéale que par un léger décalage des atomes de Tungstène reproduit à l'identique tout au long du réseau tridimensionnel.

Le WO_3 est un oxyde dont le métal de transition est dans un état d'oxydation W^{+6} et en configuration $5d^0$. Sans tenir compte de la structure cristallographique, le trioxyde de tungstène parfaitement stœchiométrique est, à température ambiante, un semi-conducteur avec une bande interdite large d'environ 2,6 eV [55]. Cependant, ses propriétés électriques sont fortement influencées par les défauts existant dans le volume et à la surface des cristaux. Ces défauts sont directement liés aux lacunes d'Oxygène associées à des composés sous stœchiométriques [56]. D'un point de vue électronique, une lacune d'Oxygène entraîne l'augmentation de la densité électronique sur les cations de Tungstène conduisant à la formation d'états donneurs d'électrons.

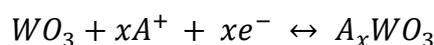
5.1.2. Propriétés électrochromes

L'électrochromisme peut être défini comme le changement de couleur d'un matériau sous l'effet d'un potentiel électrique extérieur. C'est K. Deb [11], qui a découvert les propriétés de coloration du WO_3 en couches minces, obtenues par irradiation UV (photochromisme) ou par application d'un champ

électrique (électrochromisme). Cette découverte dans les années 70 de l'électrochromisme au sein des couches minces de WO_3 , a suscité un grand intérêt pour l'étude de ce matériau sous forme de couches minces (cristallines ou amorphes) plus ou moins désordonnées [57], puis a conduit à l'essor des dispositifs électrochromes à base de WO_3 . Actuellement, l'oxyde de Tungstène est le matériau électrochrome le plus largement commercialisé.

Les phénomènes mis en jeu peuvent être résumés de la manière suivante. Après dépôt, les films d'oxyde de Tungstène sont quasiment transparents. Lors de leur réduction électrochimique induite, des électrons sont injectés dans le réseau oxyde conduisant à l'insertion d'ions tels que H^+ et Li^+ présents dans l'électrolyte, et provoquant un changement de couleur, des films de WO_3 , i.e. incolore à bleu foncé.

La réaction d'oxydo-réduction expliquant le mécanisme de coloration/décoloration, des films de WO_3 peut être décrite par l'équation suivante :



Où $A^+ = H^+, Li^+, Na^+, Ag^+$

Pour les matériaux désordonnés (amorphes) du WO_3 , le mécanisme de coloration n'est pas encore entièrement compris, mais est lié au caractère réversible du processus d'oxydo-réduction entre les différents états d'oxydation du Tungstène, généré par l'échange d'électrons entre les ions de W^{4+} , W^{5+} , et W^{6+} [58]. Pour les matériaux cristallins du WO_3 , le mécanisme est différent et la coloration des films est due aux effets des électrons libres.

Dans le cas de l'oxyde de Tungstène (WO_3), l'état d'oxydation maximale est de six, ce qui signifie que six électrons ont été enlevés, et est noté W^{+6} . Dans cet état, le WO_3 est jaune pâle et sa bande d'absorption électronique se situe dans l'Ultraviolet et la réduction électrochimique crée des sites W^{+5} . En absorbant l'énergie des photons, les électrons peuvent migrer entre deux atomes de Tungstène ayant des états d'oxydation différents. L'énergie nécessaire correspond à des longueurs d'onde appartenant au domaine visible, ce qui confère à l'oxyde de Tungstène une couleur. Si la fraction réduite de tungstène W^5 est faible, les couches de WO_3 sont d'un bleu profond. Dans le cas contraire, une couleur métallique rouge ou dorée irréversible sera observée.

Diverses techniques ont été utilisées pour fabriquer des films minces d'oxydes de Tungstène : évaporation [59-62], pulvérisation [63-65], techniques électrochimique et chimique [66-71]. Chaque méthode de dépôt présente des avantages et des limites, mais toutes sont capables de produire le matériau souhaité qui peut être utilisé dans les dispositifs électrochromes.

Le WO_3 est un des systèmes les plus étudiés parmi les matériaux électrochromes dans la littérature. La plupart des études sur les films amorphes de WO_3 ont évalué les propriétés électrochromes de cet oxyde [72-74]. Comparée à sa phase amorphe, la phase cristalline de WO_3 est beaucoup plus stable du fait de sa structure plus dense et de sa dissolution plus lente dans les électrolytes. Toutefois, le WO_3 cristallin conduit généralement à des réponses lentes en électrochromisme.

Dillon et al. [75] ont synthétisé du WO_3 cristallin sous forme de nanotubes et de nano-sphères par dépôt thermique en phase vapeur. Le film constitué de nanoparticules de WO_3 cristallin déposé par électrophorèse, possède une plus grande interaction avec les ions H^+ , ce qui a été attribué à une surface active plus grande avec une densité des films plus faible. Comparativement aux films amorphes de WO_3 , les films cristallins de nanoparticules de WO_3 ont une meilleure cyclabilité (performances électrochromes stables pendant 3000 cycles) dans une solution de H_2SO_4 , avec une capacité de coloration de $32 \text{ mC.cm}^{-2}.\text{mg}^{-1}$.

Wang et al. [76] quant à eux ont synthétisé par voie de pression autogène des nanotubes de WO_3 cristallins et uniformes en présence de NaCl qui limite l'agrégation des nano-objets. Les films préparés par la méthode de drop-casting montrent une coloration différente (vert, bleu-vert et bleu) à des tensions différentes et une grande stabilité dans les électrolytes LiClO_4 et H_2SO_4 . L'arrangement des nanotubes dans le film ne permet qu'à une quantité suffisante d'ions de Li^+ de pénétrer dans la couche de WO_3 pour donner une coloration élevée ($133 \text{ mC.cm}^{-2}.\text{mg}^{-1}$). La structure cristalline des nanotubes améliore grandement la stabilité du film électrochrome. La surface spécifique élevée des nanotubes et l'espace entre les nanotubes augmentent la surface spécifique du film et accélèrent les réactions d'intercalation/désintercalation des ions de Li^+ , conduisant à une coloration rapide en bleu. De plus, les mêmes auteurs [77] ont observé une réponse, pour les films constitués de nanotubes de WO_3 en présence d'électrolyte H_2SO_4 où la densité de charge est plus élevée, et une efficacité de coloration est plus rapide.

Récemment, Jiao et al. [78] ont préparé des nanostructures cristallines sous forme de plaques de WO_3 sur verre transparent conducteur (FTO) par croissance de nano-objets via un traitement à pression autogène. Cette méthode a permis de fixer les nanostructures sur des substrats conducteurs. Le film, constitué de nanostructures cristallines, change de couleur de façon réversible par application d'un potentiel variable et présente, une bonne stabilité (3000 cycles), et un haut contraste optique en électrochromisme.

D'après toutes ces études, la cristallinité des nanostructures améliore la stabilité lors du cyclage en électrochromisme. Ceci confirme que les structures nanocristallines de WO_3 possèdent d'excellentes performances en électrochromisme.

5.2. Etude du trioxyde de molybdène MoO₃

Le trioxyde de Molybdène (oxyde de Molybdène) est un matériau technologique important, qui est utilisé comme composant de catalyseur hétérogène [79], en dispositifs electro / photochromiques [80], et autre applications [81].

5.2.1. Les caractéristiques de MoO₃

Le trioxyde de Molybdène est un composé chimique de formule chimique MoO₃. Il existe naturellement sous la forme d'un minéral rare, la molybdite, et est produit en plus grande quantité que n'importe quel autre composé du Molybdène.

Dans les conditions ambiantes, le trioxyde de molybdène cristalline existe sous deux formes polymorphes: β -MoO₃ monoclinique de type ReO₃ métastable [82] et couches orthorhombique α -MoO₃ [83]. La dernière phase est la plus stable qui nous intéresse dans ce travail.

Tableau 3. Paramètres structuraux de la phase orthorhombique α -MoO₃ [83]. Le groupe d'espace est Pbnm; les paramètres de maille sont $a = 3,963 \text{ \AA}$, $b = 13,855 \text{ \AA}$ et $c = 3,696 \text{ \AA}$.

Atome	Wyckoff position	x	y	z
Mo	(4c)	0.0867	0.1016	0.2500
O(1)	(4c)	0.4994	0.4351	0.2500
O(2)	(4c)	0.5212	0.0886	0.2500
O(3)	(4c)	0.0373	0.2214	0.2500

MoO₃ a une structure en couche orthorhombique (Figure 6). Chaque couche est constituée d'octaèdres MoO₆ reliés entre eux par deux sommets opposés, et une couche adjacente est liée à la première par des forces de Van Der Waals selon la direction [010] [84-86].

Cette structure constituée d'octaèdres MoO₆ reliés par les sommets et d'octaèdres reliés par les arêtes correspond à des sous oxydes du molybdène de formule Mo_xO_{3x-2}.

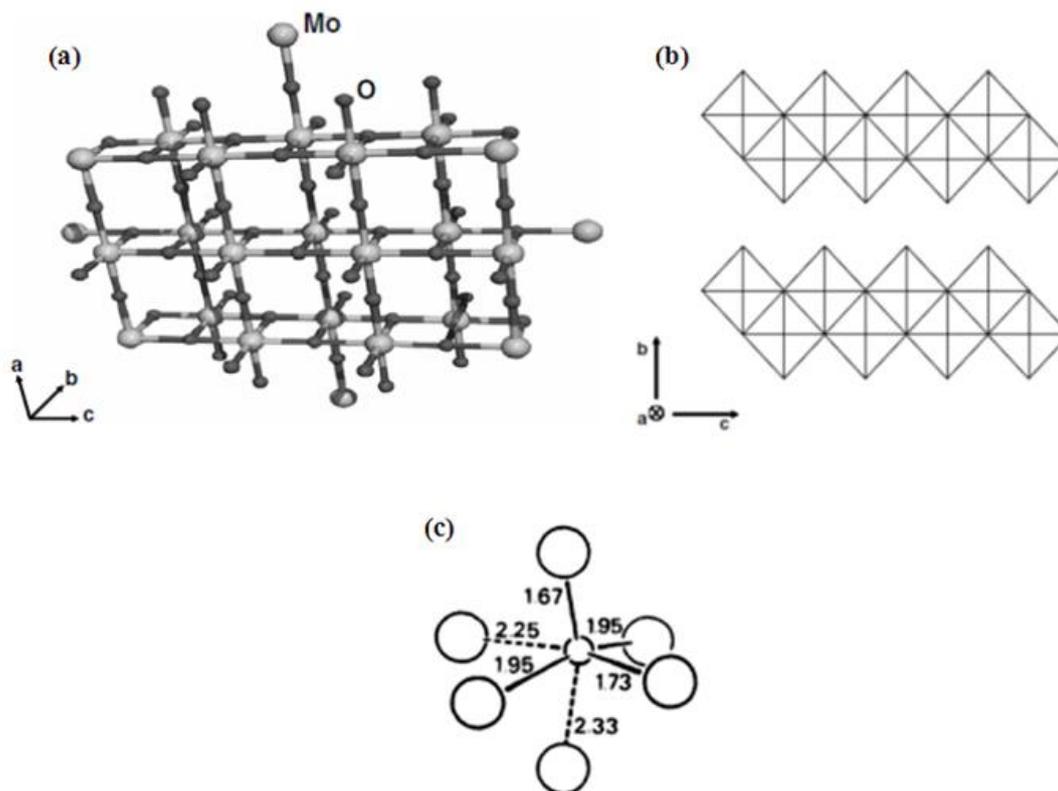


Figure 6. Représentation schématique de la structure α -MoO₃(a) La couche de la structure α -MoO₃(b) distances de liaison Mo-O (Å) (c) [87]

Le MoO₃ est un oxyde dont le métal de transition est dans un état d'oxydation Mo⁺⁶. À température ambiante, le trioxyde de Molybdène est un semi-conducteur de type n présentant une large bande interdite de 3,3 eV [88].

5.2.2. Propriétés électrochromes

À côté du trioxyde de tungstène WO₃, se développe actuellement le trioxyde de molybdène MoO₃, notamment pour les applications électrochromes.

L'oxyde de molybdène, MoO₃, a été connu comme un matériau électrochrome cathodique au moins depuis 1974 [89]. Les données disponibles sur des films minces d'oxyde de molybdène [90] indiquent clairement que la structure est construite à partir corner sharing octaèdres MoO₆ de la même manière que pour l'oxyde de tungstène électrochromique.

Les dispositifs électrochromiques capables de moduler la réflexion ou la transmission de la lumière peuvent équiper par exemple les pare-brise et toits d'automobiles. Ils utilisent le changement réversible de couleur obtenue par oxydoréduction d'un matériau d'électrode dont la forme oxydée et la forme réduite sont de couleurs différentes.

La réponse électrochimique de l'oxyde de molybdène est esthétiquement supérieure à de nombreux autres matériaux électrochromes (oxydes de métaux de transition), car elle absorbe de la lumière plus intense et uniforme [91].

Il y a plusieurs rapports disponibles sur la préparation des films minces électrochrome du MoO_3 par plusieurs techniques comme le trioxyde de Tungstène

Depuis la découverte des propriétés électrochrome du MoO_3 , plusieurs travaux figurent dans la littérature, parmi eux :

Y. Zhang et al. [92] ont élaboré des films du MoO_3 dopé en Lithium par le procédé sol-gel à partir de la solution peroxy-molybdate avec 10% du Lithium à température ambiante. Il a été constaté que la stabilité et la réversibilité électrochimique des films ont été améliorées par Li dopage, et que l'ion de Lithium injecté dans les films amorphes Li-dopées MoO_3 présente d'excellentes propriétés électrochromiques après recuit à environ 120 °C. Le film Li-dopée MoO_3 a une plus grande variation de transmission dans la région de la lumière visible et un meilleur effet électrochrome, ce qui en fait un candidat prometteur pour les dispositifs électrochromes.

R. S Patil et al. [93] ont déposé des films minces d'oxyde de Molybdène par oxydation thermique dans l'air ambiant pour obtenir des films mince électrochromes. Microscopie électronique à balayage des photos et diffraction des rayons X des films d'air recuit ont clairement révélé une morphologie en forme de tige et phase orthorhombique $\alpha\text{-MoO}_3$. Les échantillons présentaient un caractère électrochromisme cathodique.

Références

- [1] <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnano/glossaire/mot/materiauxPlus.htm>
- [2] Patoor E. et Berveiller M., Technologie des alliages à mémoire de forme, comportement mécanique et mise en oeuvre, Paris: Hermès, 1994.
- [3] P.M.S. Monk, S.P. Akhtar, J. Boutevin, J.R. Duffield, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 2091.
- [4] Tang, S.L.P. and G.K. Stylios, An overview of smart technologies for clothing design and engineering. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 2006. 18(2): p. 108-128.
- [5] Granqvist, C.G., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier ed 2002. 1-651.
- [6] Aldib, M. and R.M. Christie, Textile applications of photochromic dyes. Part 5: application of commercial photochromic dyes to polyester fabric by a solvent-based dyeing method. *Coloration Technology*, 2013. 129(2): p. 131-143.
- [7] Berzelius, J.J., *Afhandlingar i fysik. Kemi och mineralogie*, 1815. 4: p. 293-307.
- [8] Wöhler, F., *Ann. Phys.*, 1824. 2: p. 350-358.
- [9] Nekrassow, N.K.e.N., *Bildung freier Wasserstoffatome bei Kathodenpolarisation der Metalle. Zeit. für Elektrochem*, 1930. 36: p. 529-544.
- [10] E. O. Brimm, J.C.B., J. H. Lorenz et M. H. Jellinek, Sodium and Potassium Tungsten Bronzes. *Journal of the American chemical society*, 1951. 73: p. 5427-5432.
- [11] Deb, S.K., A novel electrophotographic system. *Applied optics*, Jan. 1969. 8: p. 192-195.
- [12] Philips, Image display apparatus, 1973.
- [13] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer and D.R. Rosseinsky, *Electrochromism : Fundamentals and Applications ; VCH, Weinheim (1995)*.
- [14] H.J. Byker, Gentex Corporation, Patent 4 902 108, USA (1990).
- [15] C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials ; Elsevier, Amsterdam (1995)*.
- [16] Ludivine, M., Création et réalisation d'afficheurs électrochromes textiles flexibles, in *GEMTEX 2012, Université de Lille 1*. p. 190.
- [17] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications. Weinheim, VCH, 1995*.
- [18] I. Hamberg, C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) R123.
- [19] Monk, P.M.S., R.J. Mortimer, and D.R. Rosseinsky, *Introduction to electrochromism. Cambridge ed.* 10-10.
- [20] Monk, P.M.S., R.J. Mortimer, and D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications VCH ed 1995*. 243- 243.
- [21] Monk, Mortimer, and Rosseinsky, *Electrochromism and Electrochromic Devices. Cambridge ed 2007*. 1512.

- [22] Mortimer, R.J., Organic electrochromic materials. 1999. 44(September 1998): p. 2971-2981.
- [23] J. Dyer, L. Aubrey, J.R. Reynolds, Electrochromism of conjugated conducting polymers, Handbook of Conducting Polymers (3th Edition), 1 (2007) 20.
- [24] A. Samat, R. Guglielmetti, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (5th Edition), John Wiley & Sons, 6 (2004) 571.
- [25] C.G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam, 1995, Reprinted 2002.
- [26] M.L. Hitchmann, J. Electroanal. Chem., 85 (1977) 135.
- [27] B.W. Faughnan, R.S. Crandall, P.M. Heyman, RCA Rev., 36 (1975)177.
- [28] R.J. Colten, A.M. Guzman, J.W. Rabalais, J. Appl. Phys., 49 (1978) 1734.
- [29] P. Baudry, A.C.M. Rodriguez, M.A. Aegerter, L.O. Bulhões, J. Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 319.
- [30] M. Rubin, K. Von Rottkay, S.J. Wen, N. Özer, J. Slack, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 54 (1998) 49.
- [31] A.I. Gavrilyuk, F.A. Chudnovski, Sov. Tech. Lett., 3 (1977) 69.
- [32] S.F. Cogan, R.H. Rauh, Solid State Ionics, 28-30 (1988) 1717.
- [33] M. Kitao, S. Yamada, Proc. of the Inter, Seminar on Solid State Ionic Devices, World Publishing Co., 359 (1988)
- [34] W.C. Dautremont-Smith, Displays, 3 (1982) 67.
- [35] J.R. Platt, J. Chem. Phys., 34, 862 (1961)
- [36] R. J. Mortimer, Electrochromic materials, *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, pp. 241-268, 2011.
- [37] Granqvist, C.G., Oxide electrochromics: Why, how, and whither. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. 92(2): p. 203-208.
- [38]: www.saint-gobain.fr
- [39] www.ferrari.com
- [40] C. M. Lampert, Solar Energy Materials and Solar Cells, 52, 207 (1998).
- [41] www.gentex.com
- [42] www.chromogenics.com
- [43] www.ntera.com
- [44] Materials Science for Solar Energy Conversion Systems. Pergamon Press ed. 1991: A.A.M. Sayigh et C.G. Granqvist.
- [45] J.S. Hale, M.D. Vries, B. Dworak and J.A. Woollam, Thin solid films, 313-314, p. 205-209 (1998).
- [46] Brochure DORNIER GmbH (Deutsche Aerospace, Allemagne)

- [47] Opto & Laser Europe, november, p. 6 (1999)
- [48] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, *Advanced Materials*, , 13(11) (2001)783-793.
- [49] P.R. Somani and S. Radhakrishnan, *Electrochromic materials and devices: Present and future*, *Materials Chemistry and Physics*, 77(1) (2003) 117-133.
- [50] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, *Journal of Materials Chemistry*, 17(2), p. 127- 156, (2007).
- [51] E. Salje. The orthorombic phase of WO_3 . *Acta crystallographica B*, 33 :574_577, 1977.
- [52] P.M.Woodward, A.W. Sleight, and T. Vogt. Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56 :1305 _ 1315, 1995.
- [53] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, and M. Figlarz. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 29 :429 _ 434, 1979.
- [54] J. Oi, A. Kishimoto, T. Kudo, and M. Hiratani. Hexagonal tungsten trioxide obtained from peroxy-polytungstate and reversible lithium electro-intercalation into its framework. *Journal of Solid State Chemistry*, 96: 13 _ 19, 1992.
- [55] R. A. Dixon, J. J. Williams, D. Morris, J. Rebane, F. H. Jones, R. G. Egdell, S. Downes, *Surf. Sci.* 1998, 399, 199.
- [56] A. M. Stoneham, *Theory of Ceramic Surfaces* 1988; 1.
- [57] S. K. DEB, *Philos. Mag.* 1973, 27, 801.
- [58] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 127.
- [59] J. D. Klein, A. Yen, *Mat. Resear. Soc. Symp. Proc.* 1993, 293, 389.
- [60] P. V. Ashrit, G. Bader, V. V. Truong, *Thin Solid Films* 1998, 320, 324.
- [61] C. Cantalini, H. T. Sun, M. Faccio, M. Pelino, S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando, *Sens. Actuators B: Chem.* 1996, 31, 81.
- [62] S. A. Agnihotry, R. R. Ramchandran, S. Chandra, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 1995, 36, 289.
- [63] A. Georg, W. Graf, V. Wittwer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 1998, 51, 353.
- [64] J. S. Hale, M. DeVries, B. Dworak, J. A. Woollam, *Thin Solid Films* 1998, 313, 205.
- [65] T. A. Taylor, H. H. Patterson, *Appl. Spect.* 1994, 48, 674.
- [66] M. Yang, N. K. Shrestha, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* 2009, 11, 1908.
- [67] S. Ashraf, C. S Blackman, S. C. Naisbitt, I. P. Parkin, *Meas. Sci. Technol.* 2008, 19, 025203.
- [68] C. S. Blackman, I. P. Parkin, *Chem. Mat.* 2005, 17, 1583.
- [69] J. D. Kim, S. Pyun, R. A. Oriani, *Electrochimica Acta* 1996, 41, 57.
- [70] S. Ashraf, C. S. Blackman, R. G. Palgrave, S. C. Naisbitt, I. P. Parkin, *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 3708.
- [71] J. Arakaki, R. Reyes, M. Horn, W. Estrada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 1995, 37, 33.
- [72] M. Deepa, A. G. Joshi, A. K. Srivastava, S. M. Shivaprasad, S. A. Agnihotry, *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, C365.

- [73] M. Deepa, T. K. Saxena, D. P. Singh, K. N. Sood, S. A. Agnihotry, *Electrochim. Acta* 2006, 51, 1974.
- [74] A. Subrahmanyam, A. Karuppasamy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2007, 91, 266.
- [75] S. H. Lee, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones, B. To, A. H. Mahan, A. C. Dillon, *Adv. Mater.* 2006, 18, 763.
- [76] J. M. Wang, E. Khoo, P. S. Lee, J. Ma, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 14306.
- [77] J. M. Wang, E. Khoo, P. S. Lee, J. Ma, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 9655.
- [78] Z. H. Jiao, X. W. Sun, J. M. Wang, L. Ke, H.V. Demir, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010, 43, 285501.
- [79] Haber J and Lalik E 1997 *Catal. Today* 33 119.
- [80] Li Y M and Kudo T 1995 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 39 179.
- [81] Hashimoto M, Koreeda T, Koshida N, Komuro M and Nobufumi A 1998 *J. Vac. Sci. Technol. B* 16 2767.
- [82] Harb F, Gerand B, Nowogrocki G and Figlarz M 1989 *Solid State Ion.* 32/33 84.
- [83] Kihlberg L 1963 *Ark. Kemi* 21 357.
- [84] C. Hägg, A. Magnéli, *Arkiv. Kemi, mineral. Geol.*, A19 (1994) n°2.
- [85] G. Andersson, A. Magnéli, *Acta Chem., Scand.*, 4(1950)793.
- [86] L. Kihlberg, *Arkiv Kemi*, 21 (1963)357.
- [87] M.C. Rao, K. Ravindranadh, A. Kasturi and M.S. Shekhawat, *Structural Stoichiometry and Phase Transitions of MoO₃ Thin Films for Solid State Microbatteries*, *Research Journal of Recent Science* Vol. 2(4), 67-73, April (2013).
- [88] A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derraz, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, *Mat. Sci. Eng.* B97 (2003)5.
- [89] M.R. Tubbs, *Phys. Stat. Sol.* 21 (1974) 253.
- [90] P.F Carcia and E.M McCarron III, *Thin Solid Films* 155 (1987) 53.
- [91] C.M. Lampert, *Electrochromic materials and devices for energy efficient windows*, *Sol. Energ. Mater.* 11 (1984) 1–27.
- [92] Y. Zhang, S. Kuai, Z. Wang, X. Hu, *Preparation and electrochromic properties of Li doped MoO₃ films fabricated by the peroxo sol–gel process*, *Applied Surface Science* 165 (2000) 56–59
- [93] R. S. Patil, M.D. Uplane, P. S. Patil, *Electrosynthesis of Electrochromic Molybdenum Oxide Thin Films with Rod-Like Features*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 259 - 265

Chapitre II :

Théorie de la Fonctionnelle de la

Densité (DFT): Formalisme et

Implémentation

1. Introduction
 2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)
 - 2.1. Problème à N-corps
 - 2.2. L'Approximation de Born-Oppenheimer
 - 2.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn
 - 2.4. Les équations de Kohn-Sham
 - 2.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation
 - 2.5.1. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)
 - 2.5.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)
 - 2.5.3. Modèle d'Hubbard : DFT+U
 - 2.6. Résolution des équations de Kohn-Sham
 3. Méthode utilisée
 - 3.1. Le théorème de Bloch et les ondes planes
 - 3.2. Pseudo-potentiels
 4. Les fonctionnelles hybrides
 - 4.1. Le fonctionnel hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)
 5. Les propriétés optiques
 - 5.1. Constante diélectrique statique
 - 5.2. La transition directe Inter-bande
 - 5.3. La transition indirecte Inter-bande
 6. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)
- Références.

« Les lois de la physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grandes partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexe pour être résolues. »

Paul A.M. Dirac, 1929

1. Introduction

Dans la physique et les sciences des matériaux, de nombreux types de méthodes de modélisation sont utilisés au traitement des problèmes atomiques, moléculaires et ceux des solides. Ces méthodes sont caractérisées par la façon dont ils décrivent les interactions atomiques et électroniques, le nombre d'atomes qui peut être traité, la précision, la puissance de calcul, etc... Le choix de la méthode de calcul dépend de sa capacité à donner une description exacte du problème étudié.

Parmi les méthodes mises en œuvre pour la réalisation de ce type de calculs, les méthodes de premier principe, celles à tout électron (LMTO et LAPW) développées par *Anderson* en 1975 [1,2] et celle où on tient compte que de la valence appelée pseudo-potentiels (PP) de *Phillips-Kleinman* en 1959 [3-5], des méthodes démarrant du zéro et ne nécessitant aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales (largeur de bande, moment magnétique...).

Pour l'étude de tels systèmes, nous avons eu recours à des méthodes dites ab-initio basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée aux électrons du système pour obtenir des propriétés intrinsèques de ces matériaux. La théorie DFT est présentée à travers les théorèmes de Hohenberg-Kohn [6] et les équations de Kohn-Sham [7] et une discussion à propos de l'énergie d'échange-corrélation et des approximations nécessaires à son estimation.

Dans ce chapitre, nous exposerons brièvement les principales méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Par la suite, la méthode sur laquelle repose le code VASP utilisé dans ce travail et les pseudo-potentiels seront présentés.

2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) [8-10] est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la physique de la matière condensée. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Lewellyn Thomas [11] et Enrico Fermi [12] à la fin des années 1920. Néanmoins il a fallu attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham [6-7] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes respectant les traditions dans les théories de la structure électronique de la matière, surtout la théorie Hartree-Fock [13,14] et les méthodes dérivées de ce formalisme, se

fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs. Tandis que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du dispositif), la densité est uniquement fonction de trois variables; il s'agit par conséquent d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que l'unique densité électronique de l'état essentiel du dispositif détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer [15]. La théorie fut ensuite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste.

2.1. Problème à N-corps

La résolution de l'équation de Schrödinger (II.1) pour un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$ et à $\vec{r} = \{(\vec{r}_i, \sigma_i); i = 1, \dots, N_e\}$ respectivement est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [16]. C'est un problème à plusieurs corps (N noyaux + M électron).

La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [17] :

$$\hat{H} \psi(\vec{R}, \vec{r}) = E \psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (1)$$

Où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie totale du système.

La forme générale de l'opérateur Hamiltonien prend en compte cinq contributions à l'énergie totale du système : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, l'énergie d'attraction

électron-noyau, et les énergies de répulsions électron-électron et noyau-noyau. Sous forme mathématique, ce Hamiltonien prend la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_T + \hat{U}_T \quad (2)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3)$$

Dans l'équation (II.3), le premier terme désignant l'opérateur énergie cinétique des noyaux, le second celui des électrons et les trois derniers représentant les interactions respectives (noyau-noyau), (électron-électron) et (électron-noyau), tels que :

$$\hat{T}_n = \sum_I -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{R}_I}{2M}$$

$$\hat{T}_e = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \vec{r}_i}{2m}$$

$$\hat{U}_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{+Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

$$\hat{U}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\hat{U}_{ne} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{-Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$$

Où $\hbar = h/2\pi$ où h est la constante de Planck, m étant la masse d'un électron, M la masse du noyau et Z la charge. R_I et r_i désignant respectivement les vecteurs positions nucléaires et électroniques.

La solution d'un tel problème conséquent à $(N+M)$ particules (i.e. à $3N+3M$) en interaction mutuelle ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés. Les deux niveaux d'approximations les plus fréquemment utilisés dans ces traitements par la théorie de la DFT pour des problèmes à plusieurs corps sont l'approximation de Born-

Oppenheimer (BOA) [15] en premier lieu et l'approximation de la densité locale (LDA) en second.

2.2. L'Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (Born-Oppenheimer Approximation, BOA) [15] a été adoptée comme étant un premier niveau d'approche des problèmes à plusieurs corps. Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation. En mettant en évidence le grand écart entre la masse des électrons du système (plus légers, donc de plus grande mobilité) et celle des noyaux (relativement plus lourds, donc mobilité plus réduite). Par conséquent, 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, nucléaire et électronique :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R})\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4)$$

Où $\psi_n(\vec{R})$ est la fonction d'onde associé 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 :

$$E = E_n(\vec{R}) + E_e(\vec{R}) \quad (5)$$

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

Cette approximation est ainsi appliquée de manière à ramener le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) en un problème à électrons seuls (N électrons) à travers une dissociation de l'effet des noyaux, exprimé sous la forme d'une interaction externe, de celui du nuage électronique. Ainsi, pour les deux termes de l'équation (II.3) ne dépendant que des noyaux, T_n peut être négligée et U_{nn} est constant.

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (6)$$

$$\text{Avec } \hat{H}_e = T_e + U_{ee}(\vec{r}) + U_{nn}(\vec{r}) + U_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (7)$$

L'application de BOA a permis certes de réduire la complexité du problème de départ mais sans pour autant le résoudre, l'équation (II.7) résultante restant toujours difficile à solutionner

et nécessitant l'application d'une autre approximation dite de Hartree-Fock (HFA) ou du formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT). La première est celle de Hartree-Fock basée sur l'hypothèse des électrons libres offrant une bonne description des cas atomiques et moléculaires s'est révélée inappropriée à l'étude des solides, et la DFT est altérée par la négligence des effets de corrélations électroniques mises en évidence.

La théorie de la DFT appropriée au traitement des solides a été développée par Hohenberg-Kohn [6] en (1964) sur la base de leurs théorèmes reposant sur l'idée d'une description du potentiel externe des noyaux comme une fonctionnelle unique de la densité de charge $\rho(\vec{r})$, qu'est une grandeur adoptée comme variable de base de la DFT et est déterminée à partir des solutions des équations Kohn-Sham [7] (1965) propres à chacun des électrons du système.

2.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

P. Hohenberg et W. Kohn [6] ont reformulé l'équation de Schrödinger non plus en termes de fonctions d'onde mais au moyen de la densité électronique (approche déjà proposée par Thomas et Fermi [11,12]). Cette formulation basée sur la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui ont été énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn:

- **Premier théorème :** *L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $U_{ext}(\vec{r})$ donné.*

Ce théorème développé par Hohenberg-Kohn (1964) est utilisé pour l'établissement d'une correspondance entre la densité de charge ρ d'un système de N particules en interaction à l'état fondamental et le potentiel externe de ses noyaux $U_{ext}(\vec{r})$.

L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit: $E = E[\rho(\vec{r})]$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (8)$$

Où $\int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $U_{ext}(\vec{r})$.

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (9)$$

Où $T_e[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Les expressions de l'énergie cinétique $T_e[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

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) : $E = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$.

- **Deuxième théorème :** La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs électrons $F[\rho(\vec{r})]$ possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (10)$$

$$\left[\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial [\rho(\vec{r})]} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (11)$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs particules. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$. Il est par conséquent nécessaire de faire recours à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [7] pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

2.4. Les équations de Kohn-Sham

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 [7] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn est basée sur l'hypothèse suivante:

“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.”

Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique sont données par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (12)$$

Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde mono-électronique qui vérifie :

$$H_{KS}\psi_i = [T_e(r) + U_{eff}(r)]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (13)$$

Avec $T_e(r)$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l'énergie de l'état ψ_i . Les particules fictives subissent un potentiel effectif $U_{eff}(r)$, somme de trois potentiels :

$$U_{eff}(r) = U_H(r) + U_{XC}(r) + U_{ext}(r) \quad (14)$$

Avec $U_{ext}(r)$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, $U_H(r)$ le potentiel de Hartree, ou potentiel coulombien d'interaction classique entre les particules de gaz électronique et $U_{XC}(r)$ le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux derniers termes s'expriment en fonction de la densité électronique :

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

$$U_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (16)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_H(\rho(r)) + U_{XC}(\rho(r)) + U_{ext}(\rho(r)) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (17)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II.17), appelés équations de Kohn-Sham. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

2.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la fonctionnelle d'échange-corrélation rassemble tous les termes inconnus, résultant de l'application de l'approximation des électrons indépendants, sa détermination nécessite de faire d'autres approximations.

Les effets qui sont inclus dans le terme de la fonctionnelle d'échange-corrélation sont de trois catégories :

L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement lié au principe de Pauli et ne fait, absolument, pas intervenir la charge de l'électron. La théorie 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 .

La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

La correction de self-interaction qui sert à corriger les erreurs induites par le fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes, et qui doit conduire à un comptage du nombre de paires d'électrons.

La théorie de la DFT prend en compte, en plus des effets précédents, de la correction du terme d'échange 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'ondes. Le calcul de l'énergie et le potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

2.5.1. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation la plus simple pour calculer le terme d'échange et de corrélation est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système, c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant homogène [18], ce qui permet d'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (18)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (Local Density Spin Approximation : LSDA), où l'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] d\vec{r} \quad (19)$$

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

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (20)$$

$\varepsilon_x(\rho)$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c(\rho)$ est l'énergie de corrélation.

La partie échange est calculée via la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [16] :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

Le terme d'échange d'un tel gaz a été déterminé exactement en interpolant des calculs Monte-Carlo par Ceperley et Alder [19], qui ont déterminé le terme d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ en fonction de la densité du gaz homogène d'électrons. D'autres formes paramétrisées de $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ sont disponibles dans la littérature, comme par exemple celles de Vosko, Wilk et Nusair [20] ou de Perdew et Zunger [21]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats proches.

La partie corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons. Par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature [19-22].

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande 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 d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

2.5.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Les résultats venant d'un calcul LDA sont souvent adéquats. L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) donne habituellement de meilleurs résultats sur les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Les méthodes de GGA prennent en compte l'inhomogénéité électronique en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité et de sa dérivée première :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (22)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ est 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) [23-24] et Perdew, Burke et Ernzerhof [25-26].

Comme un exemple de fonctionnelles d'échange-corrélation GGA, l'expression de la fonctionnelle proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [27] est la nouvelle version de l'approximation GGA dont l'énergie d'échange peut être déterminée comme une intégrale de la densité d'échange, celui utilisée dans la présente thèse, et qui s'écrit :

$$E_x^{PBE}(\vec{r}) = \int dr \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) \quad (23)$$

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

$$\varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) \times F_x^{PBE}(s(\vec{r})) \quad (24)$$

$$F_x^{PBE}(s) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(s, y) \quad (25)$$

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

Pratiquement, toutes les fonctionnelles GGA, cités ci-dessus, permettent une amélioration par rapport à la LDA, mais, il faut cependant, noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcul et du système que l'on traite. Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA mais pour des 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.

2.5.3. Modèle d'Hubbard: DFT+U

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série 3d, de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en LDA.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l. Le potentiel effectif mono électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l. Ceci est en contradiction avec la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard, $\hat{H}_{Hubbard}$ [28-31]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al. [30], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (26)$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = E(F^{n+1}) + E(F^{n-1}) - 2E(F^n)$, où J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al. [30-31] est obtenue :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m\sigma}^2) \quad (27)$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence ($U_{eff} = U - J$).

2.6. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour pouvoir résoudre les équations de Kohn et Sham numériquement, il est nécessaire de décrire les fonctions d'onde mono-électronique sur une base de fonctions, ces fonctions peuvent être écrites comme une combinaison linéaires des orbitales, appelées les orbitales de Kohn et Sham :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (28)$$

Dans laquelle $\Phi_j(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (29)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (30)$$

i représente la i^{me} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Lorsque la convergence est obtenue, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système.

L'algorithme permet de calculer l'énergie et la densité électronique à l'état fondamental de la configuration atomique avec une géométrie (forme et volume) fixée. Si l'ensemble atomique n'est pas à l'équilibre mécanique, des forces sont exercées sur les atomes. Elles peuvent être calculées à partir du théorème de Hellmann-Feynman [32].

De manière pratique, il suffit de récupérer la valeur des forces sur les atomes à la fin de chaque cycle électronique auto-cohérent et d'utiliser des algorithmes de gradients conjugués, ou de Verlet pour minimiser l'énergie et déterminer la géométrie optimale ou encore effectuer des calculs de dynamique moléculaire.

3. Méthode utilisée

3.1. Le théorème de Bloch et les ondes planes

En 1929, Felix Bloch [33] a discuté les conséquences de la symétrie cristalline des solides sur les calculs des fonctions d'ondes, et a fait énoncé le théorème suivant : la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique, $V(r + R) = V(r)$ avec R un vecteur du réseau direct. La fonction d'onde (ψ_i), en fonction des vecteurs de l'espace réciproque, peut alors s'exprimer :

$$\psi_i(r) = e^{ik \cdot r} f_i(r) \quad (31)$$

Où k est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (noté ZB) du réseau réciproque. Le deuxième terme de cette équation est la fonction d'onde périodique au sein de la cellule unitaire. Elle peut être développée en série d'ondes planes, avec des vecteurs d'ondes du réseau réciproque comme suit :

$$f_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{iG \cdot r} \quad (32)$$

En combinant les équations (II.31) et (II.32) on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{i(k+G) \cdot r} \quad (33)$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes.

Pour décrire exactement une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait théoriquement un nombre infini d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. En pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur $K+G$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (34)$$

Où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important. Le théorème de Bloch [34-36] permet donc de réduire le système infini à la première zone de Brillouin, avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie. Cette base d'ondes planes reste néanmoins continue et doit être échantillonnée plus ou moins finement selon la précision du calcul recherchée. En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial du calcul. La taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle au réseau direct. Ainsi, si on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points k devra compenser cette réduction pour obtenir une description suffisamment convergée des fonctions $f_i(\vec{r})$.

La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [37] qui permet d'obtenir une grille uniforme de point k de dimension choisie.

3.2. Pseudo-potentiels

Deux classes de méthodes existent pour le calcul du potentiel électrons-noyau: les méthodes tous électrons (Full potentiel) qui traitent explicitement tous électrons dans le système, et les méthodes des pseudo-potentiels. Nous nous intéressons dans la suite de ce chapitre qu'à l'approche pseudo-potential utilisée dans notre étude.

Les pseudo-potentiels (PPs) permettent simplement de réduire le nombre d'électrons pris en compte dans la densité électronique totale afin d'alléger et ainsi faciliter le calcul. Cela est possible grâce à la nature des orbitales électroniques autour du noyau atomique. Les électrons de cœur, situés sur des orbitales très concentrées autour du noyau, ne participent pas à la chimie du système puisqu'une liaison chimique est basée sur le recouvrement d'orbitales périphériques menant à la mise en commun d'électrons. Ces derniers sont appelés électrons de valence, et c'est leur répartition dans l'espace qui sera prise en compte dans la fonction $\rho(r)$. Au-delà d'un certain rayon de coupure r_C propre à chaque atome, le pseudo-potential va donc reproduire le comportement des électrons de valence et la chimie ainsi induite, tout en allégeant la partie numérique.

À son tour, cette approximation a fait ses preuves et est largement utilisée de nos jours pour la mise en œuvre de calculs DFT. Concernant les métaux, les pseudo-potentiels à partir d'ondes planes ont fait leurs preuves pour modéliser ce type de systèmes.

L'approximation des pseudo-potentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. La région de cœur, qui contient plus ou moins d'électrons, est définie lors de la construction du pseudo-potential par un rayon de coupure. En dehors de cette région de cœur, le pseudo-potential agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence (Figure 1).

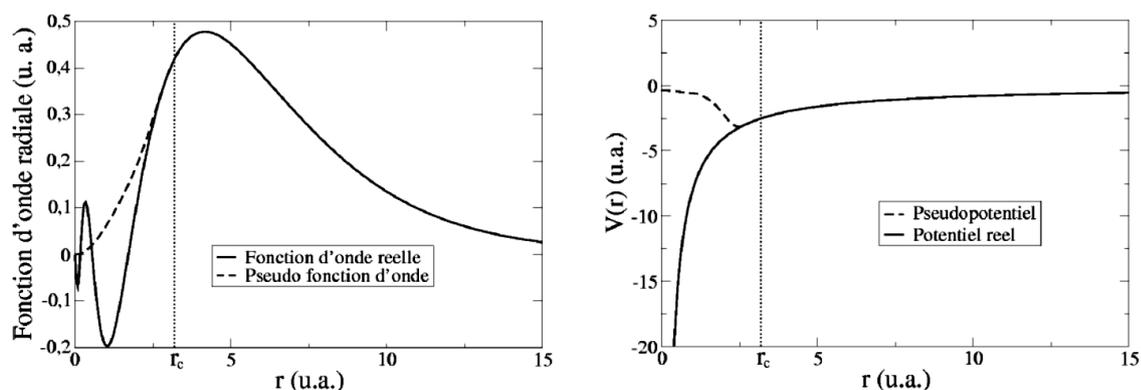


Figure 1. Exemple de pseudisation d'une fonction d'onde réelle et du potentiel associé. Les courbes coïncident parfaitement après le rayon de coupure ($r_C= 3.2$ u.a.).

Il existe plusieurs formalismes de pseudo-potentiels qui diffèrent de par la conservation et non de la charge dans la région de cœur. Les pseudo-potentiels ne conservant pas cette norme sont appelés ultra-doux (ultra-soft). La première génération de pseudo-potentiels ultra doux a été proposée par Vanderbilt [38], ce sont les pseudo-potentiels appelés USPP. Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à normes conservées, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d'ondes planes inférieures et donc une énergie de coupure (équation (II.34)) également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de calcul nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus. Par la suite, Blöchl [39] a introduit la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui permet également de générer des pseudo-potentiels ultra doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Bien que les pseudo-potentiels USPP permettent d'obtenir une très bonne précision, les pseudo-potentiels PAW sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [40]. Cette efficacité accentuée provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo-potentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région de cœur, et ceci pour des rayons de coupure inférieurs.

Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudo-potential et le potentiel réel est grand mais plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudo-potential c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application. Il a été mentionné précédemment que les électrons de cœur sont décrits par des fonctions d'ondes avec d'importantes variations d'amplitudes qui nécessitent un grand nombre d'ondes planes pour être décrites correctement. Avec un grand rayon de coupure, la pseudo-fonction d'onde sera décrite par peu d'ondes planes ce qui permettra une convergence plus rapide et un lissage dans la zone de cœur, on parlera alors de pseudo-potential « doux ». Mais, toutes les fonctions radiales étant gelées jusqu'au rayon de coupure, y compris celles des électrons de valence qui sont eux traités explicitement, elles ne pourront pas toujours être adaptées en fonction de l'environnement de l'atome. La transférabilité du pseudo-potential sera donc diminuée. Ainsi, l'utilisation d'un pseudo-potential plus « dur », c'est à dire avec un rayon de coupure plus petit, pourra être nécessaire dans certains cas pour bien décrire le système.

Plusieurs codes ont été créés dans ce cadre tel que CASTEP [41], SIESTA [42], ABINIT [43],...et le code VASP [44] utilisée dans ce travail. Tous les pseudo-potentiels utilisés dans les calculs VASP ont été pris dans la bibliothèque fournie avec le code.

4. Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles à base de LDA, GGA et GGA-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 [45] suggère de prendre en compte une fraction d'échange exacte Hartree-Fock dans l'expression de $E_{xc}[n]$. 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 λ [0; 1] définissant l'intensité de l'interaction entre les électrons, il est possible d'écrire l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 U_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (35)$$

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.

Les fonctionnelles hybrides [46,48] sont des classes de fonctionnelles pour l'échange et la corrélation. Elles font cependant intervenir une partie de l'échange exact de la théorie Hartree-Fock. Une fonctionnelle hybride est généralement construite comme une combinaison linéaire de la fonctionnelle d'échange exacte Hartree-Fock avec les fonctionnelles d'échange et corrélation LDA ou GGA. Les paramètres qui déterminent le poids de chaque fonctionnelle sont des paramètres empiriques qui sont ajustés sur des propriétés thermodynamiques mesurées expérimentalement ou calculées avec précision. Les deux fonctionnelles hybrides les plus utilisées actuellement sont les fonctionnelles PBE0 [46] et HSE [47].

4.1. La fonctionnelle Hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)

Les nouvelles fonctionnelles hybrides sont basées sur la fonctionnelle GGA-PBE. Le nouveau système hybride peut être exprimé en expression linéaire en utilisant un coefficient de mélange $a = 1/4$ obtenu à partir de la théorie de perturbation [49].

$$E_{xc}^{PBE0} = a E_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (36)$$

Où E_{xc}^{PBE0} est le terme d'énergie d'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 Hartree-Fock (HF). Il est important de tenir compte de l'échange de la fonctionnelle PBE0, qui peut être écrit :

$$E_x^{PBE0} = a E_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} \quad (37)$$

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

$$E_x^{PBE0} = a E_x^{HF,SR}(\omega) + a E_x^{HF,LR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) - a E_x^{PBE,LR}(\omega) \quad (II.38)$$

En utilisant le paramètre de Hartree-Fock $\omega=0.15$ de PBE à longue portée et les contributions d'échange HF s'annulent mutuellement et nous obtenons une nouvelle fonctionnelle hybride connu comme Heyd, Scuseria et Ernzerhof (HSE) [50,52] et les nouvelles fonctionnelles hybrides peuvent être écrites :

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HS,SR}(\omega) + (1 - \alpha)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (39)$$

Pour le fonctionnelle HSE06, les paramètres sont $\alpha = \frac{1}{4}$ et $\omega = 0.207 \text{ \AA}^{-1}$, ce dernier a été déterminé comme un compromis entre la vitesse et la précision d'un ensemble de molécules [47].

5. Les propriétés optiques

Les processus 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 décrite 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 $\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ (où ω est la fréquence angulaire) est étroitement liée à la structure de bande. 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 [53].

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{1}{q^2} \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{c,v,k} 2w_k \delta(\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk} + \omega) \times \langle u_{ck+e_1q} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck+e_1q} | u_{vk} \rangle^* \quad (40)$$

Où Ω est le volume de la maille élémentaire, les indices c et v se réfèrent à la bande de conduction et la bande de valence respectivement, w_k est le poids du vecteur k-points, ε_{ck} et ε_{vk} sont les niveaux d'énergie, u_{ck} est la partie périodique de la cellule des fonctions d'onde au k-point k et e_1 et e_2 sont les composantes du vecteur unitaire.

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 reliés par la relation Kramers-Kronig [54,55].

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est dérivée à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ et donne:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} \quad (41)$$

Avec P représente la valeur principale de l'intégrale.

L'équation de la réflectivité est donnée par :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (42)$$

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.

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (43)$$

$$n = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (44)$$

$$k = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right|^{\frac{1}{2}} \quad (45)$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ peut être déduit de l'indice d'extinction $k(\omega)$ et est donné par l'équation (II.46):

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad (46)$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est calculé directement à partir de la fonction diélectrique par la formule suivante:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \left(\frac{\omega}{c} \right) \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (47)$$

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

$$T(\omega) = 10^{-\alpha} \quad (48)$$

5.1. Constante diélectrique statique

Durant la dernière décennie, les calculs théoriques des effets locaux sur la constante diélectrique statique ont été implémentés 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 $a \varepsilon^{-1}$. L'expression générale de la théorie des perturbations comme [53] :

$$|\nabla_k \tilde{u}_{nk}\rangle = \sum_{n' \neq n} \frac{|\tilde{u}_{n'k}\rangle \langle \tilde{u}_{n'k} | \frac{\partial [H(k) - \varepsilon_{nK} S(k)]}{\partial k} | \tilde{u}_{nk}\rangle}{\varepsilon_{nK} - \varepsilon_{n'K}} \quad (49)$$

La variation de DFPT (Density Functional Perturbation Theory) peut être déterminée par l'équation linéaire de Sternheimer [56] est :

$$(H(k) - \varepsilon_{nK} S(k)) |\nabla_k \tilde{u}_{nk}\rangle = - \frac{\partial [H(k) - \varepsilon_{nK} S(k)]}{\partial k} |\tilde{u}_{nk}\rangle \quad (50)$$

5.2. La transition directe Inter-bande

La probabilité de transition est faite entre les électrons et les photons seulement au même point k des bandes de valence et de conduction.

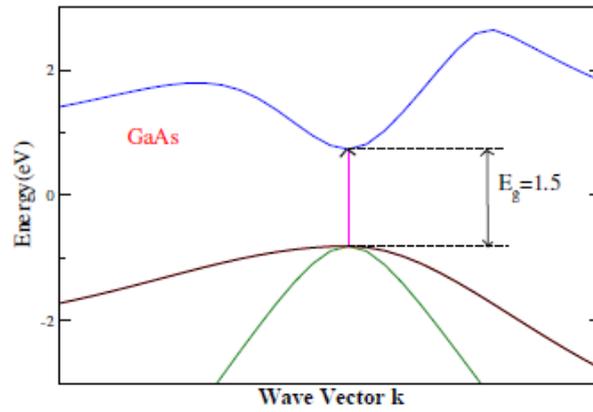


Figure 2. La transition directe de bande

5.3. La transition indirecte Inter-bande

La probabilité de transition est faite entre les électrons et les photons.

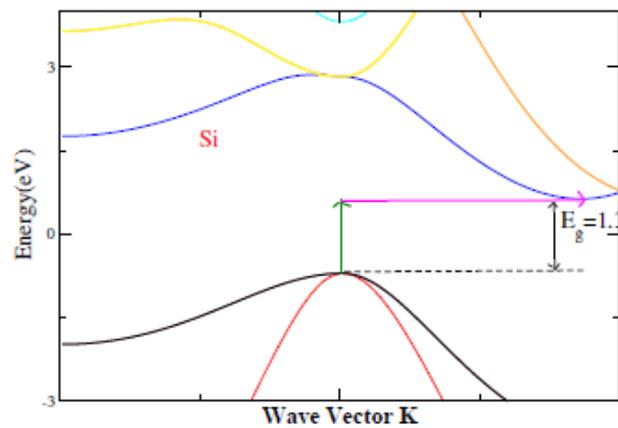


Figure 3. La transition indirecte de bande

6. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

Le code VASP [57-61] (Vienna ab initio Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résout, par la même occasion, le problème des effets de bords.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas $n-1$ servent de données d'entrée au pas n (Figure 4). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham (équation (II.13)) permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergence.

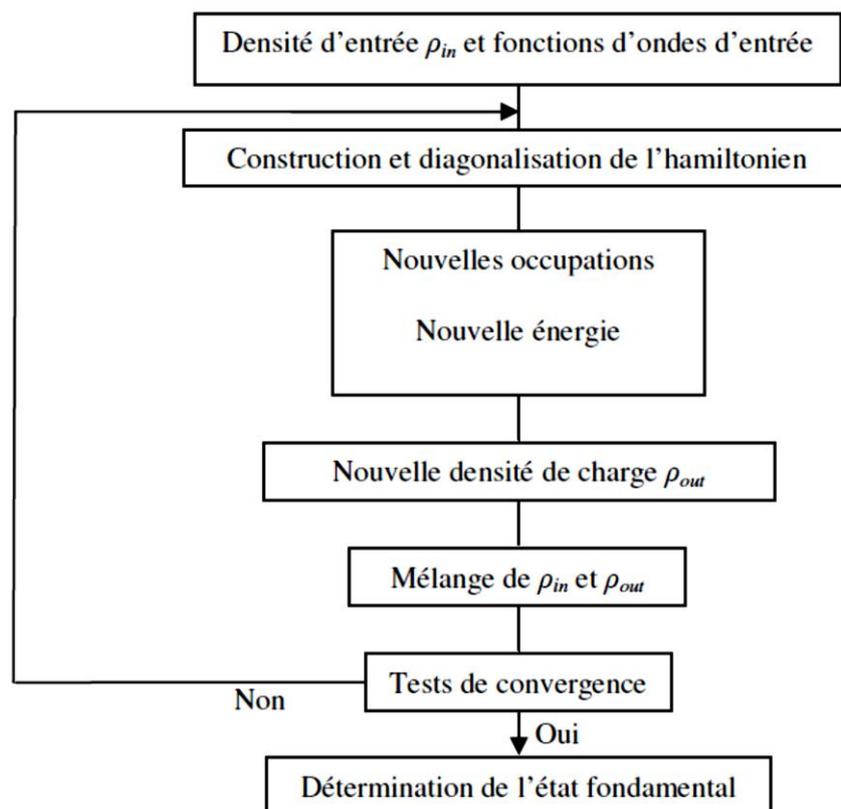


Figure 4. Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est pas atteint. Ainsi, si le test est négatif, ρ_2 est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des

densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet d'avoir une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc, a priori, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons utilisé la GGA-PBE et la fonctionnelle HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) comme approximations pour le terme d'échange et de 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 fondamentale. Dans cette étude, les calculs DFT-hybride ont été réalisés à l'aide d'une approche de type pseudopotentiel (PAW). 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.

Références

- [1]O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [2]H. Skriver in The LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [3]J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959), L. Kleinman and J.C. Phillips, Phys. Rev. 116, 880 (1959).
- [4]W. E. Pickett, in Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications(Comp. Phys. Rep, 1988).
- [5]D. J. Singh, in Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method (Klüwer Academic, Norwell, 1994).
- [6]P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [7]W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [8]R. Dreizler, in Relativistic Density Functional Theory, edited by S. Fiolhais, F.Nogueira and M. Marques (Springer-Verlag, Berlin, 2003),
- [9]R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, in Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [10]R. Parr and W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, New York, 1989).
- [11]L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).
- [12]E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [13]D.R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts I, II, III”, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928), 89, 111, 426.
- [14]J.-L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l’usage des chimistes, 2ième éd., CNRSEdition (1999).
- [15]M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. der Phys. 84, 457 (1927).
- [16]P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, Proc. Roy.Soc (Londres) 123 (1929), 714-733.
- [17]E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Phys. Rev. 28 (1926) 1049.
- [18]J. Kohanoff, in Electronic Structure calculations and First-Principles Molecular Dynamics Simulations (International Centre for Theoretical Physics, Trieste,1998).
- [19]D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. (1980) 566.

- [20]S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [21]P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [22]P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 5326.
- [23]J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B* 46 (1992), 6671-6687.
- [24]J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”.*Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978-4978.
- [25] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 3865-3868.
- [26]J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. “Erratum: Generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 1396-1397.
- [27]P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, (1996) 9982.
- [28]V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I”, *Phys. Rev. B*. 44 (3) (1991), 943-954.
- [29]A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, “Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators”, *Phys. Rev. B* 52 (1995), 5467-5470.
- [30]S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, “Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study”, *Phys. Rev. B* (57) (1998), 1505-1509.
- [31]S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, “Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images”, *Phys. Rev. B* 56 (1997), 4900-4908.
- [32]R.P. Feynman, “Forces in molecules”, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340-343.
- [33]F. Bloch. *Z. Phys.*, 59 (1929) 208.
- [34]N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Florida, 1976.
- [35]O. Gunnarsson, M. Jonson, B.I. Lundqvist, “Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems”, *Phys. Rev. B* 20 (1979), 3136-3164.

- [36]Y. Quéré, “Physique des matériaux”, Palaiseau Ecole Polytechnique (1984).
- [37]H.J. Monkhorst, J.D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations”, Phys. Rev. B 13 (1976), 5188-5192.
- [38]P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223-16233.
- [39]D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892-7895.
- [40]P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953-17979.
- [41]<http://www.castep.org>
- [42]<http://www.icmab.es/siesta/>
- [43]<http://www.abinit.org>
- [44]<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [45]A.D. Becke. J. Chem. Phys, 98: 1372, (1993) 20.
- [46]C. Adamo, V. Barone, Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters: The PBE0 Model, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158.
- [47]J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential, J. Chem. Phys. 118 (2003) 8207-8215.
- [48]I. D. Prodan, G. E. Scuseria, R. L. Martin, Covalency in the Actinide Dioxides : Systematic Study of the Electronic Properties Using Screened Hybrid Density Functional Theory, Phys. Rev. B 76 (2007) 033101.
- [49]"python.rice.edu/~guscus/preprints/J_Heyd_Thesis.pdf"
- [50]Aliaksandr , V. Krukau, Oleg A. Vydrov, Artur F. Izmaylov, and Gustavo E.Scuseria THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 125, 224106 (2006).
- [51]Ming-Zhu, Huang and W. Y. Ching , Phys. Rev. B 47 ,9449-9463(1993).
- [52]Toon-Suk kim , Yoon-Suk Kim, Kerstin Hummer, and Georg Kresse, Phys.Rev. B 80 (2009) 035203.
- [53]M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Physical Review B, 73 (2006) 045112.
- [54]T. Shen et al /materials science in semiconductor processing, 34(2015) 114-120.
- [55]V. Lucarini, K-E. Peiponen, J.J. Saarinen, E. M. Vartiainen, Springer Series in Optical Sciences, 110 (2005) 27-48.
- [56]R.M. Sternheimer Phys. Rev. 96, 951 (1954).
- [57]T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, J. Colloid Interf. Sci. 184 (1996) 680-692.
- [58]G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 47 (1993) 558-561.
- [59]G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 49 (1994) 14251-14269.

[60] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15-50.

[61] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999), 1758-1775.

Chapitre III :

Etude des propriétés physiques du MO_3 ($M= Mo$ et W) avec l'insertion de Lithium

Partie A : Etude des oxydes de type MO_3 ($M= Mo, W$)

1. Détails de calcul
2. Propriétés structurales
 - 2.1. Stabilité structurale
 - 2.2. Stabilité énergétique
3. Propriétés électroniques
4. Propriétés optiques

Partie B : Etude de l'effet d'insertion du Li sur les propriétés électroniques et optiques de MO_3

1. Propriétés structurales
2. Structure électroniques
 - 2.1. Stabilité énergétique
 - 2.2. Propriétés électroniques
3. Propriétés optiques

Conclusion

Références

Ce chapitre est divisé en deux parties :

- Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes de type MO₃ (M= Mo, W) à l'état pur.
- Dans la seconde partie, nous exposons une étude des propriétés structurales et électroniques ainsi que des propriétés optiques de ces oxydes après avoir incorporé le Lithium (Li) en insertion dans les composés initiaux.

A l'aide de la DFT, une étude prédictive des propriétés structurales, électroniques et optiques du MO₃ (M= Mo, W) avec différentes configurations de Li en insertion est possible.

Partie A : Etude des oxydes de type MO₃ (M= Mo, W)

1. Détails de calcul

Dans ce travail les calculs ont été effectués à l'aide du code VASP [1,2] et en utilisant la méthode PAW [3]. Nous ferons une mise au point sur les études ab initio antérieures basées sur la DFT [4,5] et utilisant différents niveaux d'approximations pour traiter les effets d'échange-corrélation en premier lieu dans l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [6,7]. Comme il est d'usage et vu les résultats théoriques et expérimentaux sur les oxydes étudiés, l'introduction de l'approximation (GGA+U) [8,9] a permis de corriger les faiblesses de la GGA-PBE concernant l'estimation du gap énergétique. Dans l'approximation GGA+U, le potentiel GGA est augmenté d'un terme d'Hubbard pour décrire les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre les électrons d. Le paramètre U a été fixé à 7 et 5 pour les états d-Mo et d-W respectivement, et le paramètre d'échange J a été fixé à 0.95 eV. Afin d'avoir une bonne estimation de la largeur de la bande interdite comparable aux études expérimentales, l'approche de la fonctionnelle hybride Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [10,12] a été adoptée.

Les configurations électroniques des éléments ont été prises comme suit: $[Kr] 4d^5 5s^1$ pour le Molybdène (Mo), $[Xe] 5d^4 6s^2$ pour le Tungstène (W) et $1s^2 2s^2 2p^4$ pour l'Oxygène (O). Dans le tableau 1, nous avons présenté les paramètres de mailles (a) ainsi que les modules de compression B_0 des différents éléments qui constituent les oxydes étudiés (Mo et W), et on constate le bon accord avec les valeurs expérimentales.

Nous avons commencé par optimiser le nombre de points spéciaux « k » pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB) sachant que la convergence a été obtenue à partir d'une mèche de 9×9×9 pour la structure orthorhombique, 11×11×11 pour la structure cubique, pour MoO₃ et WO₃

respectivement, et ceci pour les approximations GGA-PBE et GGA+U, et une mèche de 6×6×6 pour les deux composés en utilisant l'approche HSE06.

L'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes modélisant notre système pour les deux composés étudiés a été obtenue après optimisation : 500 eV, le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10⁻⁴ eV.

Tableau 1. Calcul des paramètres de structures des différents éléments (en Å) et les modules de compressions en (GPa) en comparaison avec les références expérimentales.

Paramètres/métaux	Mo	W
Valence	4d ⁵ 5s ¹	5d ⁴ 6s ²
Groupe spatial	<i>Im-3m</i>	<i>Im-3m</i>
Paramètre de maille (Å)		
<i>a</i>	3.150	3.170
	3.150 ^a	3.160 ^a
Module de compression	267.43	311.16
<i>B</i> (GPa)	272.50 ^a	323.20 ^a

^aRéf [14]

2. Propriétés structurales

2.1. Stabilité structurale :

Les oxydes métalliques appartiennent à une classe de structures de topologie ouverte. La composition chimique générale est MO₃ où M représente un métal de transition tel que le tungstène et le molybdène.

D'un point de vue thermodynamique, la structure orthorhombique (α -phase) de groupe d'espace D_{2h}^{16} - $Pbnm$ (n° 62) est la forme la plus stable de trioxyde de molybdène, tandis que le trioxyde de tungstène cristallise dans la structure cubique de groupe d'espace $Pm-3m$ (n° 221). Ces structures sont présentées dans la figure 1.

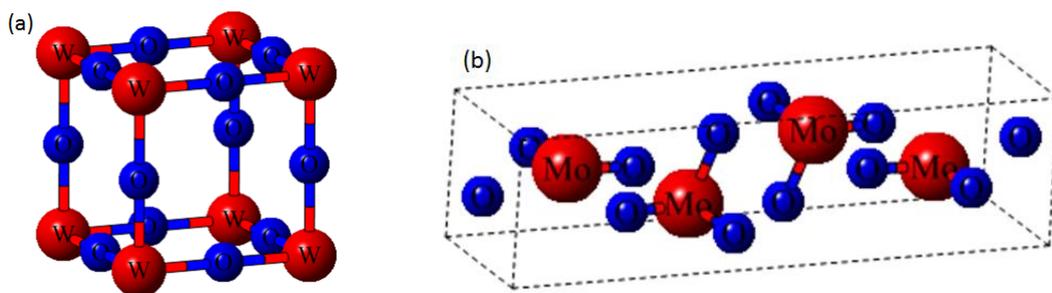


Figure 1. Structure cristalline de (a) Cubique WO₃, (b) α -MoO₃

Les coordonnées atomiques optimales obtenues à partir de la minimisation de l'énergie pour la structure orthorhombique de MoO₃ sont : Mo 4c(0.087, 0.102 , 0.250), O1 4c (0.499, 0.435 , 0.250), O2 4c (0.521, 0.088 , 0.250) et O3 4c (0.037, 0.221 , 0.250) et W (0, 0, 0), O1 (0.5, 0, 0), O2 (0, 0.5, 0) et O3 (0, 0, 0.5) sites pour la structure cubique de WO₃.

Le composé MoO₃ a une structure en couche orthorhombique. Chaque couche est constituée d'octaèdres MoO₆ reliés entre eux par deux sommets opposés, et une couche adjacente est liée à la première.

Toutes les formes polymorphes de WO₃ peuvent être décrites comme des distorsions de la structure cubique de formule ReO₃, les atomes d'oxygène occupent le milieu de toutes les arêtes. L'atome de Rhénium quant à lui se retrouve ainsi en site d'un octaèdre régulier d'Oxygène, cette structure peut aussi être décrite comme étant un réseau cubique à faces centrées d'Oxygène, lacunaire à 25% en O, et on ne remplit que 1/4 des sites octaédriques par les atomes de Re. Les cations W⁶⁺ sont dans un environnement octaédrique WO₆.

Pour déterminer les paramètres de structure à l'équilibre, des calculs d'énergies totales en fonction du volume ont été menés dans le but d'avoir le paramètre du réseau et le module de compression. Les courbes $E=f(V)$ obtenues sont interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [15] donnée par :

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

Où E_0 est l'énergie totale, B_0 et B'_0 sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 représente le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

Les figures 2 et 3 présentent la variation de l'énergie en fonction du volume pour les deux composés citées précédemment calculées par la GGA-PBE, la GGA+U et HSE06.

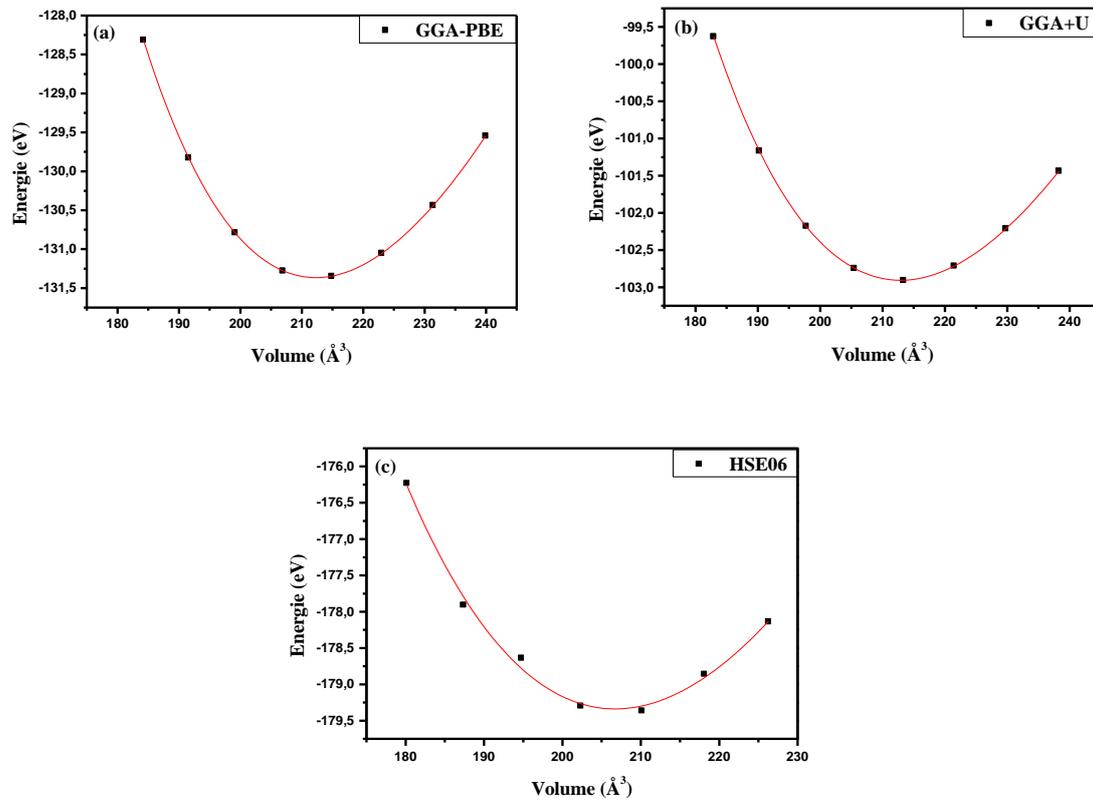


Figure 2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour MoO₃ : (a) GGA (b) GGA+U (c) HSE

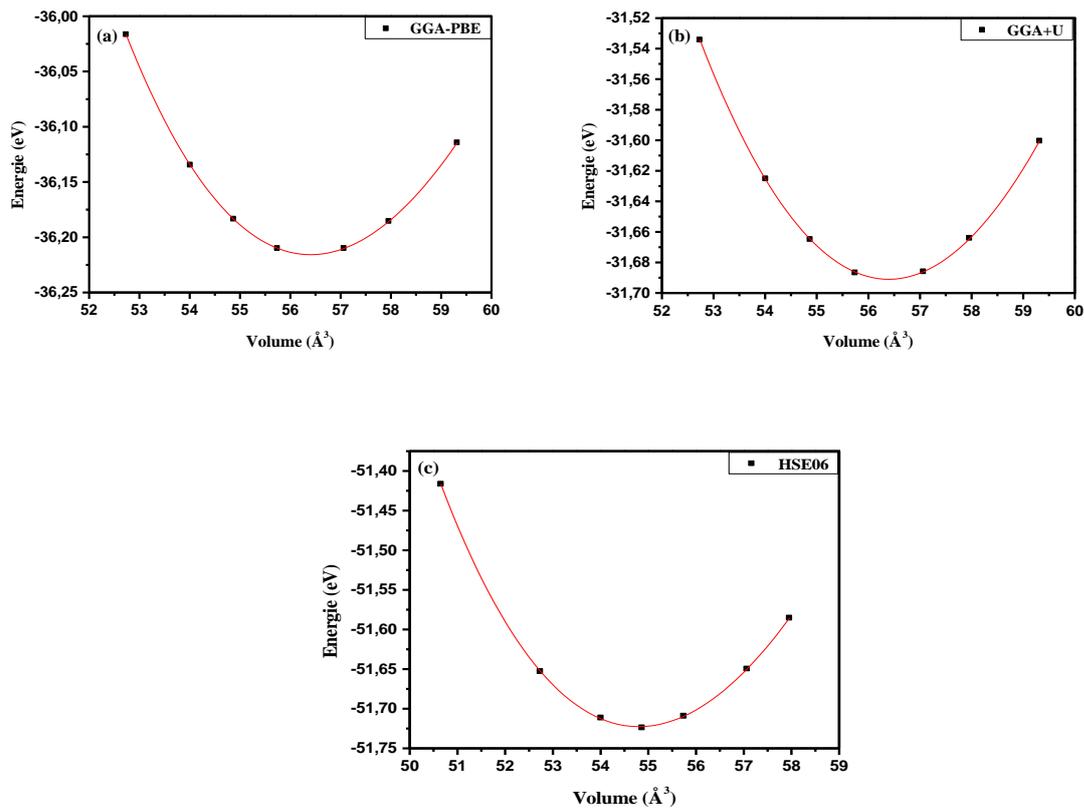


Figure 3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour WO₃ : (a) GGA (b) GGA+U (c) HSE

Les résultats obtenus pour les composés MO₃ (M : Mo, W) par la GGA-PBE, GGA+U et HSE06 sont donnés dans le tableau 2. Les résultats sont comparés à d'autres données expérimentales [16] et valeurs théoriques [17, 18].

Tableau 2. Paramètres de maille (a, b et c) et module de compression B du MO₃ (M : Mo, W).

Composés	Paramètres de maille (Å)			Module de compression B (GPa)
	a	b	c	
MoO ₃	3.984 ^{GGA-PBE}	14.138	3.768	203.197
	3.997 ^{GGA+U}	14.160	3.761	189.819
	3.968 ^{HSE}	13.886	3.737	295.700
	3.963 ^a	13.855 ^a	3.696 ^a	--
WO ₃	3.835 ^{GGA-PBE}	3.835	3.835	235.646
	3.835 ^{GGA+U}	3.835	3.835	199.426
	3.798 ^{HSE}	3.798	3.798	267.264
	3.840 ^b	3.840 ^b	3.840 ^b	257.000 ^c

^a Ref. [16] ^b Ref. [17] ^c Ref. [18]

On constate que ces deux composés présentent une dureté élevée. De plus, les paramètres de maille du MoO₃ (a, b et c) calculés par l'approche HSE06 sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, contrairement à ceux évalués par les deux approximations GGA-PBE et GGA+U qui ont été surestimés. Par ailleurs, pour le WO₃ les valeurs calculées par GGA-PBE et GGA+U sont proches de l'expérimentale que celle obtenues par HSE06.

2.2. Stabilité énergétique

Afin de voir la stabilité énergétique de ces oxydes nous nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de formations [19]:

$$\Delta E_{form}^{MO_3} = E_{tot}^{MO_3} - (E_{tot}^M + 3\mu_O) \quad (3)$$

A température 0 K et pression 0 Pa, les enthalpies et les énergies de formations sont identiques. C'est-à-dire $\Delta E_{form} = \Delta H_{form}$ [20]. Où $\Delta E_{tot}^{MO_3}$ représente l'énergie totale du système. ΔE_{tot}^M l'énergie par atome de M (Mo, W) dans son état solide. μ_O est le potentiel chimique d'Oxygène déterminée par l'énergie de la molécule O₂ ($\mu_O = \mu_{O_2}/2$).

Les enthalpies de formation des deux oxydes calculées à partir de l'équation (3) avec différente approximation sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3. Les valeurs des enthalpies de formation (ΔH_{form}) calculées pour MO₃ (M: Mo, W), comparées aux valeurs expérimentales citées entre parenthèses.

Composés	ΔH_{form} (eV/atome)			
	GGA-PBE	GGA+U	HSE06	Exp.
MoO ₃	-7.235	-1.875	-13.084	(-7.721) ^a
WO ₃	-8.550	-4.436	-18.90	(-5.286) ^b

^a Réf [21] ^b Réf [22]

À partir du tableau 3, nous remarquons que les enthalpies de formation pour les oxydes étudiées prennent des valeurs négatives, signifiant l'existence et la stabilité énergétique de ces composés. En outre, les valeurs de ΔH_{form} obtenues par la fonctionnelle HSE06 sont largement surestimées comparativement à celles en utilisant les approximations GGA-PBE et GGA+U qui sont quant à elles en bon accord avec les résultats expérimentaux.

3. Propriétés électroniques

Les densités d'états (DOS) totales et partielles du MoO₃ et WO₃ cristallisant dans leurs phases les plus stables et en utilisant la GGA-PBE, la GGA+U et HSE06 sont présentées dans les figures 4 et 5 respectivement. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_f = 0$).

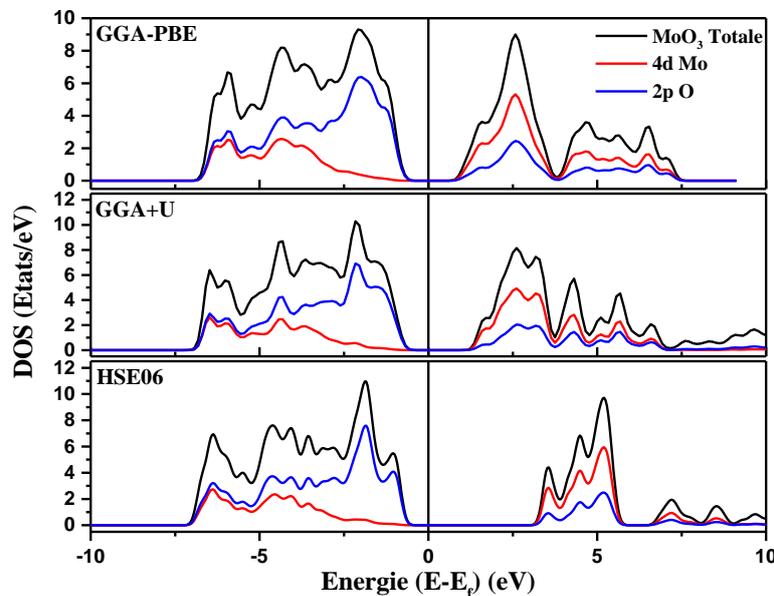


Figure 4 : Densités d'états totales et partielles du α -MoO₃ calculée à partir de la méthode GGA-PBE, comparé aux GGA+U et HSE06.

Les résultats indiquent que ces deux oxydes présentent un caractère semi-conducteur au niveau de Fermi qui est en accord avec les expériences [23, 24]. D'après les figures 4 et 5, la bande de valence est dominé par les Etats 2p-O, alors que les Etats 4d- Mo et 5d-W dominant la bande de conduction.

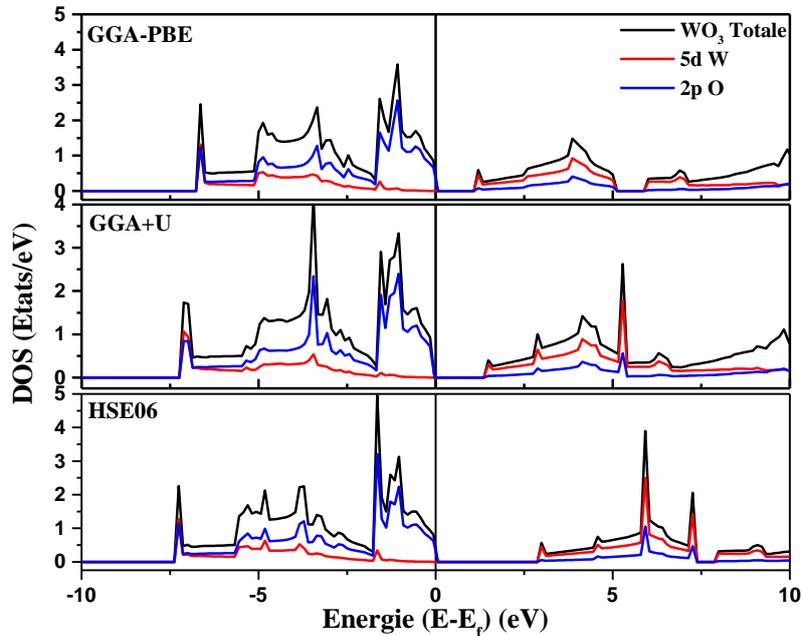


Figure 5 : Densités d'états totales et partielles du WO₃ calculée à partir de la méthode GGA-PBE, comparé aux GGA+U et HSE06.

En utilisant la GGA-PBE, la densité d'état totale présente deux régions dans la bande de valence : une région comprise entre -6 eV et -3 eV dominée par les états d des cations Mo (-7.5 et -6 pour W) et le haut de la bande de valence, qui est au-dessus de -3 eV (au-dessus de -6 pour W), constituée par les états 2p des anions O. et à partir de ces densités d'états on remarque qu'il y a de fortes hybridations entre les états 4d de Mo (5d de W) et les états 2p d'O.

L'introduction du terme de corrélation U_{eff} (U-J), conduit à un déplacement de la bande de conduction au-dessus de 1.25 eV pour MoO₃ (1.5 eV pour WO₃). Tandis que l'utilisation de l'approche HSE06 provoque à un déplacement de la BC au-dessus de 3 eV pour MoO₃ et WO₃.

Tableau 4. Les valeurs des énergies des bandes interdites (E_g) en eV pour MO₃ (M: Mo, W).

Composés	E_g (eV)			Exp.
	GGA-PBE	GGA+U	HSE	
MoO ₃	1.811	2.403	3.984	3.3 ^a
WO ₃	1.167	1.537	2.954	2.7 ^b

^aRef. [23] ^bRef. [24]

Le tableau 4 récapitule les valeurs des énergies des bandes interdites E_g pour l'ensemble des deux composés purs. Les énergies de gap des deux composés calculées par le biais de l'approximation GGA-PBE sont beaucoup plus basses que les valeurs expérimentales, qui est dû principalement aux fortes corrélations présentes dans ces oxydes et qui ne sont pas bien reproduites. La GGA+U quant à elle améliore de façon significative la valeur de la largeur de la bande interdite, mais elle reste toujours sous-estimée par rapport à l'expérience, i.e. 3.3 eV pour MoO₃ et 2.7 eV pour WO₃. Tandis que celles obtenues par la fonctionnelle HSE06 sont nettement meilleures, mais qui sont légèrement plus grandes que les résultats expérimentaux.

4. Propriétés optiques

Les approximations GGA et GGA+U du gradient généralisé PBE et l'approche Hybride (HSE06) ont été adoptées pour étudier les propriétés électroniques. Tandis que seule l'approximation GGA-PBE a été utilisée pour l'étude des propriétés optiques de ses composés.

Les propriétés optiques pour les systèmes non magnétiques, telles que l'absorption, la réflectivité et le spectre d'énergie de perte ont été évaluées en calculant la fonction diélectrique dynamique à l'aide du code numérique auto-développé [25].

Dans cette section, Les parties imaginaires et réelles de la fonction diélectrique des oxydes étudiés ont été calculées pour toutes les énergies des photons. Les propriétés optiques telles que l'absorption, la réflectivité, le coefficient d'extinction et le spectre d'énergie de perte du MoO₃ et WO₃ sont présentés dans les figures 6 et 7 respectivement.

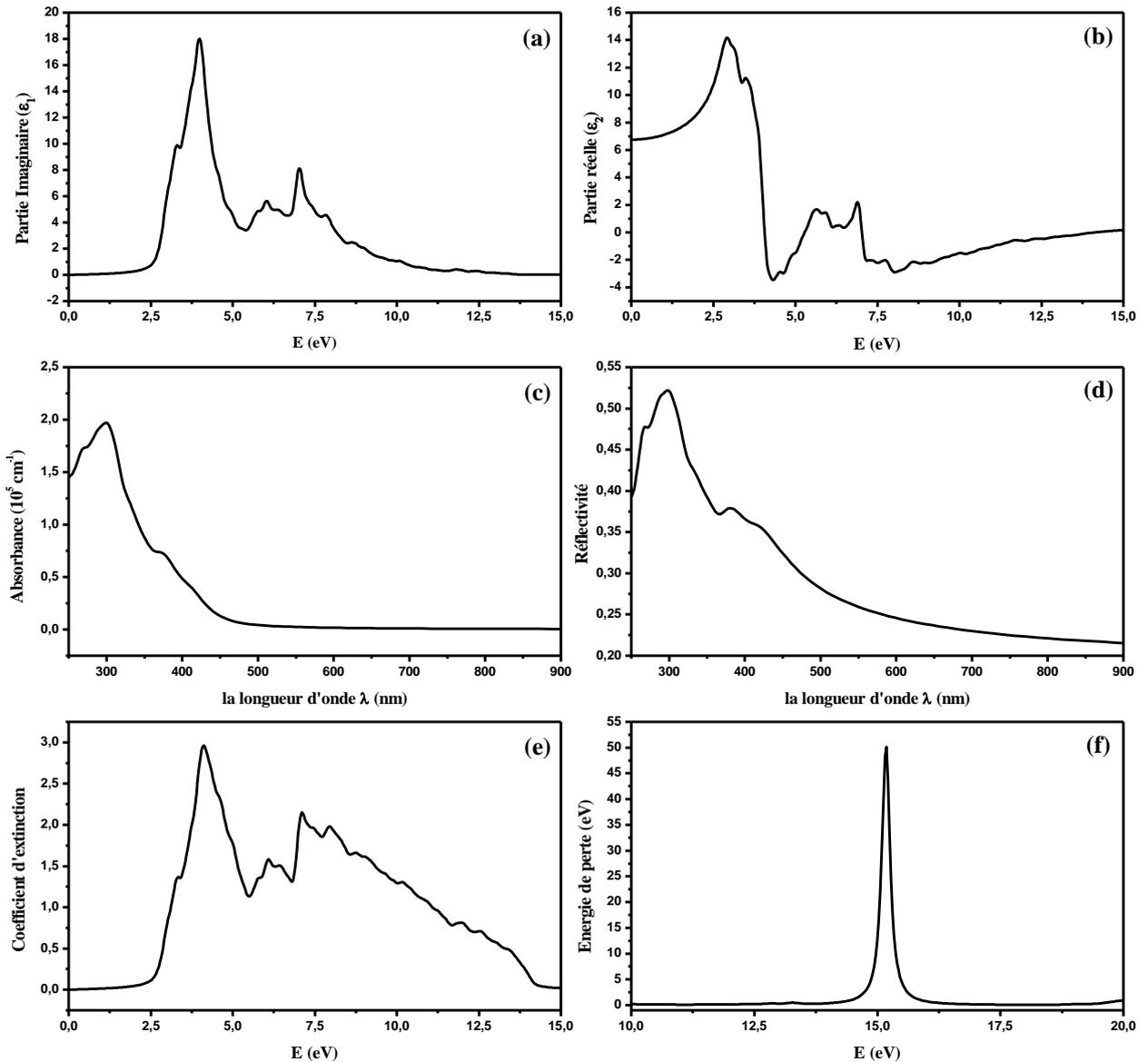


Figure 6. Représentation des propriétés optiques du MoO₃ : (a) la partie imaginaire et (b) la partie réelle calculées de la fonction diélectrique, (c) l'absorption, (d) la réflectivité, (e) le coefficient d'extinction et (f) le spectre d'énergie de perte.

Les résultats représentés sur la figure 6 donnent des informations sur les propriétés optiques de la structure orthorhombique de MoO₃. L'absorbance du α -MoO₃ (Fig.6.c) dans la gamme UV-visible indique que cette dernière est nulle dans la région spectrale au-dessus de 450 nm et prend des valeurs très élevées dans l'intervalle compris entre 380-420 nm qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux [26] et ceci est dû principalement à l'absorption fondamentale dans l'énergie de gap du composé égale à 3.3 eV.

D'autres propriétés optiques dérivant de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ ont également été calculées, telles que la réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et le spectre $L(\omega)$ qui représente la fonction des pertes d'énergie d'électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS).

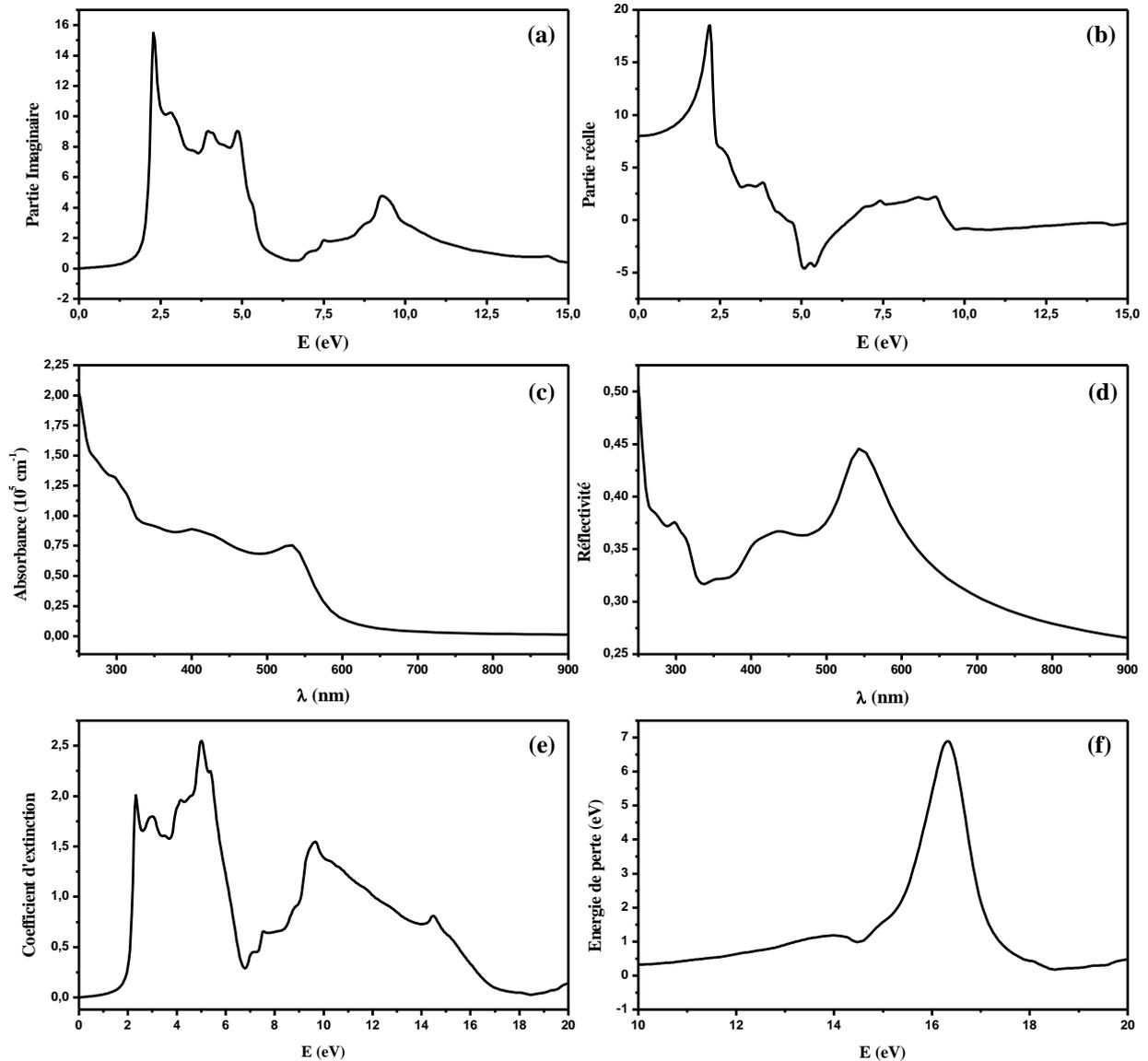


Figure 7. Représentation des propriétés optiques du WO₃ : (a) la partie imaginaire et (b) la partie réelle calculées de la fonction diélectrique, (c) l'absorption, (d) la réflectivité, (e) le coefficient d'extinction et (f) le spectre d'énergie de perte.

Nous présentons dans la figure 7, les mesures théoriques concernant l'absorbance et la réflectivité en fonction de la longueur d'onde, ainsi le coefficient d'extinction et le spectre des pertes d'énergie d'électrons en fonction de l'énergie de photon ($E=h\nu$) pour le composé WO₃ cristallisant dans sa phase cubique.

WO₃ pur présente une absorbance importante dans la région de violette et diminue rapidement après (Fig.7.c) ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux [27-28] et prend des valeurs nulle dans la région spectrale au-dessus de 600 nm et ceci est due à l'énergie de gap du composé égale à 2.7 eV.

Partie B : Etude de l'effet d'insertion du Li sur les propriétés électroniques et optiques de MO₃ (M : Mo et W)

Afin de voir l'effet du dopage par du *Lithium* sur les propriétés électroniques et optiques du MO₃ (M : Mo, W), et en considérant que les atomes de Lithium sont en position interstitielle. L'approche de la supercellule a été utilisé pour simuler les effets des atomes de Li dans la structure du MO₃ (M: Mo et W).

1. Propriétés structurales

Les paramètres de structures des oxydes dopés par du Lithium LiMO₃ (M : Mo et W) ont été évalués en adoptant la même démarche que pour les composés purs et en utilisant les mêmes approximations (GGA-PBE, GGA+U, HSE06) pour définir les termes d'énergie d'échange et corrélation E_{XC} et leurs effets, sachant que l'énergie de coupure E_{cut} a été optimisée à 500 eV.

Nous avons utilisé des grilles de points spéciaux (6x6x6) pour le MoO₃ et le WO₃ pour les deux approximations GGA-PBE et GGA+U, et une grille de (2x2x2) pour l'approche HSE06. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-4} eV.

En plus des pseudopotentiels utilisés dans la partie A, on a incorporé les pseudopotentiels qui correspondent à la configuration électronique de l'atome de Lithium ($1s^2 2s^1$), sachant que le Lithium cristallise dans une structure cubique centrée de groupe spatial $Im\bar{3}m$ de paramètre de maille égale à 3.514Å et un module de compression de 13.17 GPa.

Les paramètres de réseaux optimisés des cellules élémentaire du MO₃ (M : Mo, W) pur ont été utilisés pour la construction de supercellules contenant 32 et 64 atomes avec une insertion d'un seul atome de Lithium (fig. 8). Ce qui correspond aux configurations: LiM₈O₂₄ and LiM₁₆O₄₈, respectivement.

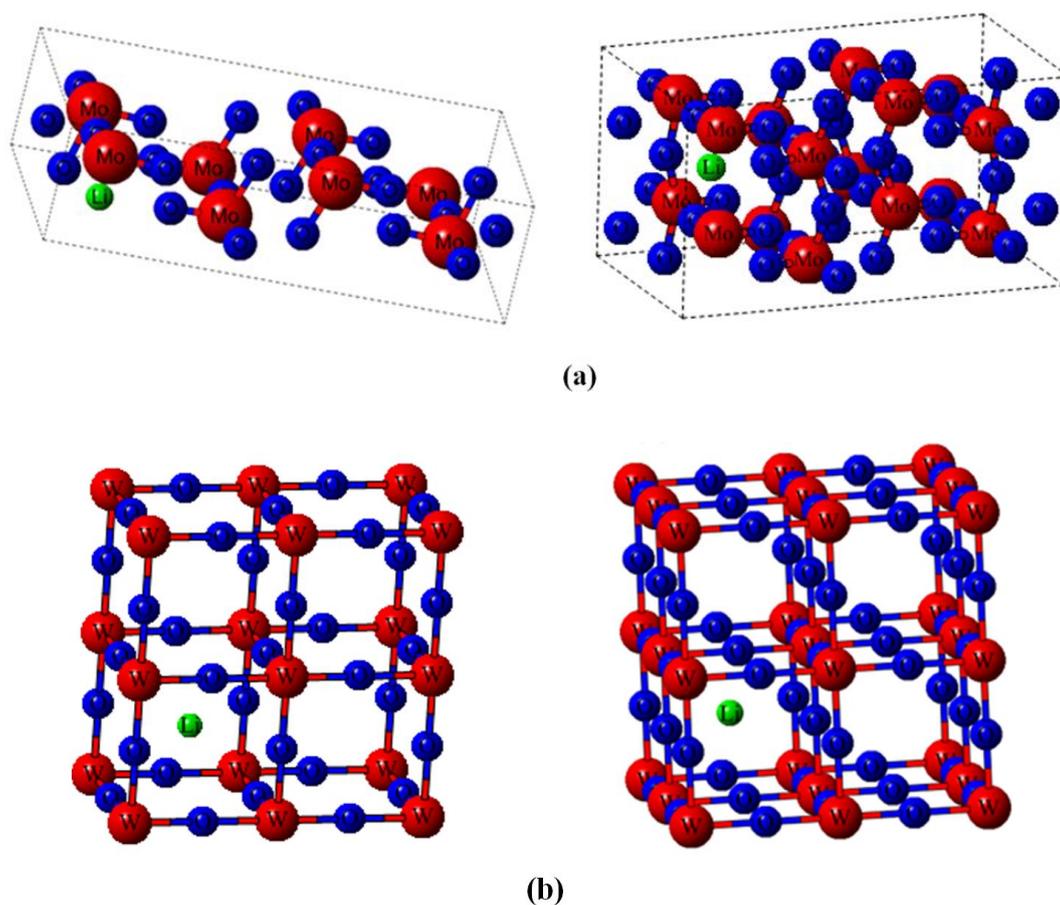


Figure 8. Supercellules contenant 32 et 64 atomes respectivement dopé en Li de (a) LiMoO₃ (b) LiWO₃.

Tableau 5. Paramètres de maille (a, b et c) et module de compression B du LiMO₃ (M : Mo, W).

Composés	Paramètres de maille (Å)			Module de compression B (GPa)
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Mo ₈ O ₂₄ Li	7.952 ^{GGA-PBE}	14.465	3.797	394.973
	7.960 ^{GGA+U}	14.420	3.825	184.736
	7.935 ^{HSE}	14.184	3.789	442.280
Mo ₁₆ O ₄₈ Li	7.741 ^{GGA-PBE}	13.880	7.226	79.886
	7.764 ^{GGA+U}	13.882	7.325	61.709
	8.016 ^{HSE}	14.164	7.427	459.858
W ₈ O ₂₄ Li	7.681 ^{GGA-PBE}	7.681	7.681	233.394
	7.685 ^{GGA+U}	7.685	7.685	179.266
	7.609 ^{HSE}	7.609	7.609	265.506
W ₁₆ O ₄₈ Li	7.691 ^{GGA-PBE}	15.383	7.691	229.658
	7.691 ^{GGA+U}	15.382	7.692	187.443
	7.623 ^{HSE}	15.247	7.623	267.285

2. Structure électronique

Afin de voir les propriétés électroniques des oxydes MO₃ (M = Mo, W) après l'insertion du Lithium nous nous sommes intéressés au calcul des enthalpies de formations pour vérifier l'existence et la stabilité énergétique.

2.1. Stabilité énergétique

La stabilité énergétique des différentes configurations des oxydes dopés au Li a été étudiée en évaluant les enthalpies de formations données par l'équation suivante:

$$\Delta E_{form}^{dopé} = E_{tot}^{dopé} - E_{tot}^{MO_3} - E_{tot}^{Li} \quad (4)$$

Où $E_{tot}^{MO_3}$ et $E_{tot}^{dopé}$ représente les énergies totale des composés purs et dopés respectivement. E_{tot}^{Li} est l'énergie par atome de Lithium dans sa structure la plus stable.

Les enthalpies de formation pour toutes les configurations de Li insérés dans MO₃ (M = Mo, W) calculées à partir de l'équation (4) avec différente approximation sont présentées dans le tableau 6.

Tableau 6. Les enthalpies de formation (ΔH_{form}) en eV pour LiMO₃ (M: Mo, W).

Composés	ΔH_{form} (eV/atom)		
	GGA-PBE	GGA+U	HSE06
Mo ₈ O ₂₄ Li	-3.084	-2.137	-3.488
Mo ₁₆ O ₄₈ Li	-2.411	-1.785	-2.990
W ₈ O ₂₄ Li	-2.853	-2.789	-2.509
W ₁₆ O ₄₈ Li	-1.374	-2.894	-2.607

À partir du tableau 6, nous pouvons constater que les valeurs des enthalpies de formation ΔH_{form} correspondantes aux configurations LiM₈O₂₄ et LiM₁₆O₄₈ en utilisant les approximations GGA-PBE, GGA+U et HSE06, prennent des valeurs négatives impliquant une stabilité énergétique de ces composés.

2.2. Propriétés électroniques

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles des différents composés purs et dopés sont présentées dans les figures 7 et 8. Pour l'ensemble des composés, le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies ($E_f = 0$).

La Partie A de ce chapitre a montré que l'approche HSE06 a bien reproduit les états électroniques des deux composés et a bien estimé la valeur du gap énergétique E_g , pour cela nous avons adopté la même approche pour le reste de notre travail.

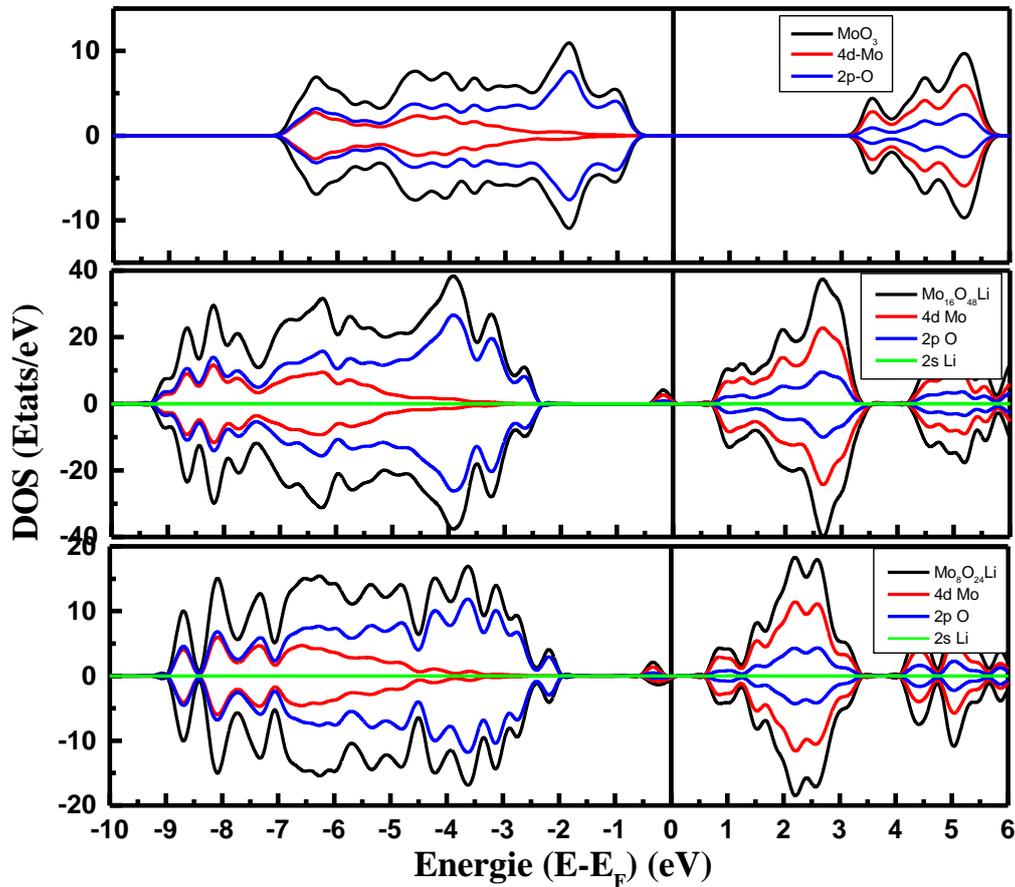


Figure 9. Densités d'états totales et partielles du MoO₃ pur et dopé au Li.

À partir de la figure 7 et 8, on remarque que l'incorporation de l'atome de Lithium dans les composés MO₃ (M : Mo, W) a clairement modifié ces densités d'états au voisinage du niveau de Fermi. Les valeurs de la largeur de la bande interdite ont été visiblement réduites dû au déplacement du E_f vers la bande de conduction, cette réduction des E_g est accompagnée par l'apparition des états profonds dans les spins majoritaires et minoritaires proche du niveau de Fermi généré par l'électron de plus de l'atome de Lithium.

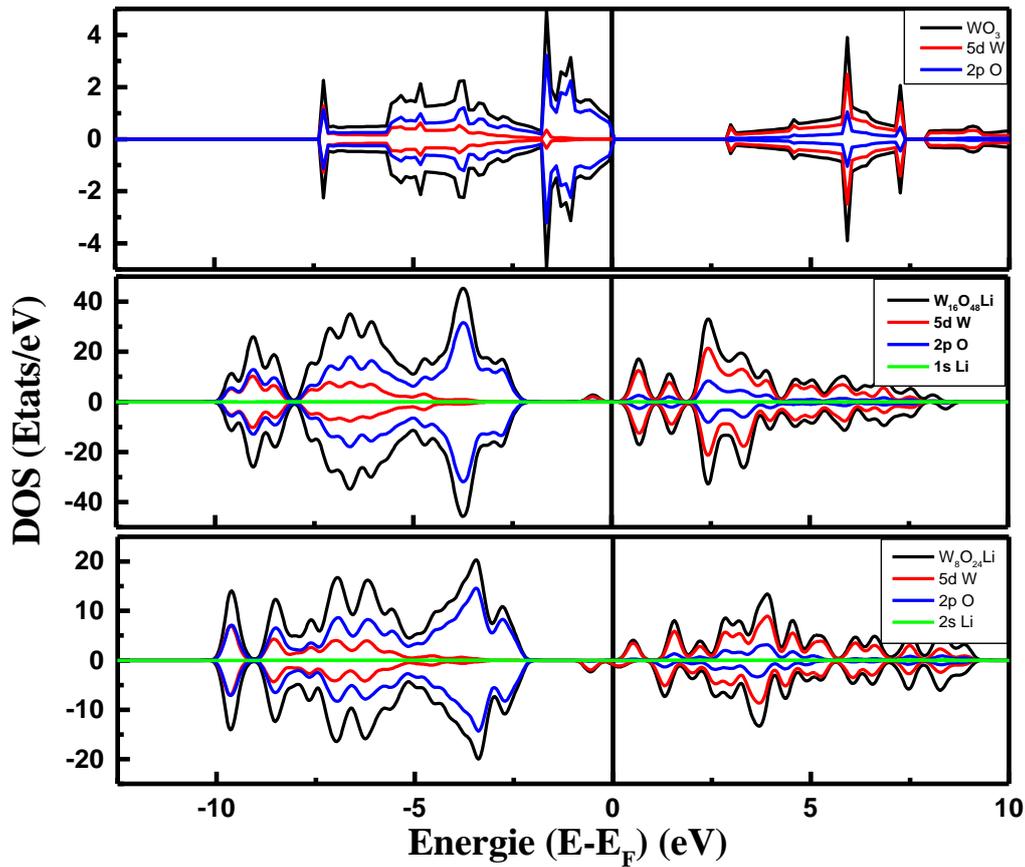


Figure 10. Densités d'états totales et partielles du WO₃ pur et Li dopé.

Les valeurs des énergies de gap des deux composés en présence du Lithium, calculées par les différentes approximations (GGA-PBE, GGA+U et HSE06) sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau 7. Les valeurs des énergies des bandes interdites (E_g) en eV pour LiMO₃ (M: Mo, W).

Composés	E_g (eV)		
	GGA-PBE	GGA+U	HSE06
Mo ₈ O ₂₄ Li	0.108	0.588	1.147
Mo ₁₆ O ₄₈ Li	0.150	0.419	1.027
W ₈ O ₂₄ Li	0.417	0.862	2.834
W ₁₆ O ₄₈ Li	0.555	0.492	1.217

À partir du tableau 7, nous pouvons constater que les valeurs des énergies de gaps E_g correspondantes aux configurations LiM₈O₂₄ et LiM₁₆O₄₈ diminuent en augmentant la taille de la supercellule (diminution de la concentration de Li) selon les résultats obtenus par GGA+U (de **0.588 eV -Mo₈O₂₄Li** à **0.419 eV -Mo₁₆O₄₈Li**) et HSE06 (de **2.834 eV -W₈O₂₄Li** à **1.217 eV -W₁₆O₄₈Li**) contrairement à ce qui a été rapporté par la GGA-PBE pour les deux composés.

3. Propriétés optiques

Dans cette section, les propriétés optiques telles que l'absorption du LiMoO₃ et LiWO₃ sont présentés dans les figures 11 et 12 respectivement. L'approximation GGA-PBE a été adoptée pour étudier les propriétés optiques de ses composés. La nature de la transition dans les oxydes métalliques peut être déterminée à partir de l'absorption $\alpha(\omega)$ du matériau.

Dans les figures 11 et 12, nous traçons les coefficients d'absorption (dans l'ordre de 10^5 cm^{-1}) en fonction de la longueur d'onde λ (nm) de toutes les configurations (LiM₈O₂₄ et LiM₁₆O₄₈) en comparaison aux composés purs dans la région visible de la lumière de 350 à 750 nm.

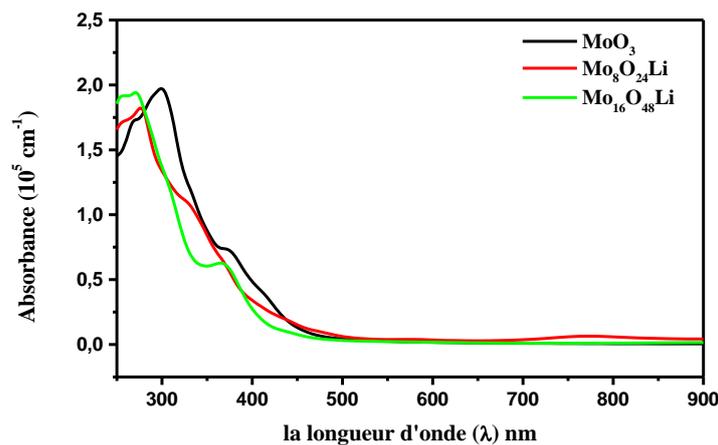


Figure 11. La variation du coefficient d'absorption avec différentes configurations du Li comparé à l'état pur MoO₃.

D'après la figure 11, le coefficient d'absorption du MoO₃ pur peut être séparé en deux régions. La première région entre (300-420 nm) où α diminue de $1,95 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à $0,25 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et la seconde (420 à 900 nm) à laquelle l'absorbance est presque nulle, ce qui est en bon accord avec des études expérimentales sur les films minces [29].

Cependant, l'absorbance est significativement augmentée dans la région visible de la supercellule qui contient 32 atomes et on peut remarquer que la supercellule de 64 atomes a le même comportement que le MoO₃ pur dans la région (420-900 nm) en raison de la faible concentration du Li.

Pour la configuration LiMo₁₆O₄₈ (Figure 11), nous pouvons voir qu'il y a une forte absorption dans la région visible, qui atteint une valeur maximale de $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à 300 nm correspondant à la région de couleur bleue qui est comparable avec les travaux expérimentaux [30].

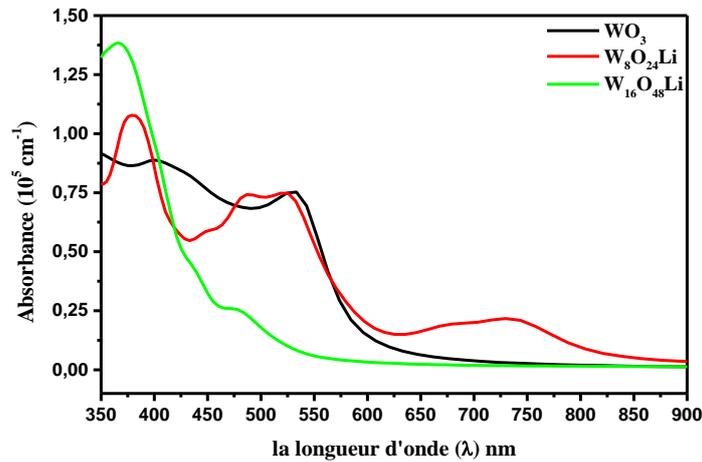


Figure 12. La variation du coefficient d'absorption avec différentes configurations du Li comparé à l'état pur WO₃.

La situation est très différente pour WO₃. En fait, comme le montre la figure 12, WO₃ pur présente une absorbance de $0,875 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans la région de violette et inférieure rapidement après ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux [27-28]. $1,1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $1,475 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ sont les valeurs des coefficients d'absorption pour LiWO₃ pour les supercellules 32 et 64 atomes respectivement. L'insertion de lithium dans la supercellule 32 atomes est visible dans la région de 600 à 800 nm où la LiWO₃ électrochrome absorbe principalement dans l'extrémité rouge du visible avec une valeur de $0,24 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

4. Conclusion

En conclusion, l'essentiel de ce travail présenté ici est une étude sur certains effets de dopage du lithium sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de MO₃ (M : Mo, W) à l'aide des méthodes de premier principe. Les résultats démontrent clairement que les énergies de la bande interdite de ces oxydes calculées avec l'approche HSE06 sont proches des valeurs expérimentales par rapport aux calculs GGA-PBE et GGA+U, qui ne parviennent pas à décrire la largeur de la bande.

Il est également montré que l'incorporation d'une faible concentration de Li-ion dans la matrice MO₃ provoque une déformation négligeable dans la structure cristalline. Cette insertion génère d'autres modifications dans la densité d'états électronique et les coefficients d'absorption pour les deux composés. Le déplacement du niveau de Fermi E_f vers la bande de conduction, conduisant à la réduction de la largeur de gap par rapport à des composés purs. Les coefficients d'absorption visibles sont également modifiés, mais différemment dans chacun des composés étudiés.

Références

- [1] G Kresse, J Hafner (1993), Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B* 47: 558.
- [2] G Kresse, J Furthmüller (1996), Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B* 54: 11169.
- [3] G. Kresse, D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B* 59 (3) (1999), 1758-1775.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871.
- [5] A. Iwaszuk, M. Nolan, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 12995-13007.
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865-3868.
- [7] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, 78 (1997) 1396-1396.
- [8] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyżyk, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 48 (16) (1993) 929.
- [9] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [10] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *The Journal of Chemical Physics* 118 (2003) 8207
- [11] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *The Journal of Chemical Physics*, 124 (2006) 219906.
- [12] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 121, 1187 (2004).
- [13] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [14] K. Gschneidner, Jr., *Solide state physics* 16 (1964) 275-426.
- [15] B. Amrani, Rashid Ahmed, F. El Haj Hassan, "Structural, electronic and thermodynamic properties of wide band gap Mg_xZn_{1-x}O alloy", *Computational Materials Science* 40 (2007), 66-72.
- [16] L. Kihlberg, *Ark. Kemi*, 24 (1963), p. 357
- [17] A. Hjelm, C.G. Granqvist, J.M. Wills, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 2436
- [18] F. Corà, M. G. Stachiotti, C. R. A. Catlow and C. O. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 3945-3952.
- [19] Jindou Huang, Shuhao Wen, Jianyoung Liu and guozhong He, *Journal of Natural Gas Chemistry* 21 (2012) 302-307.
- [20] C.M. Fang, M.A. Van Huis, H.W. Zandbergen, *Comput. Mater. Sci.* 51 (2012) 146.
- [21] Thermodynamic Properties of Compounds, Mn₂O₃ to TaN, in: Pure Substances. Part 4 _ Compounds from HgH_g to ZnTe_g, Springer Berlin Heidelberg, 2001, pp. 201-224.
- [22] J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction à la science des matériaux* (1999) 499
- [23] A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derraz, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, *Mat. Sci. Eng. B* 97 (2003) 5.
- [24] C.G. Granqvist, *Hand book of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1995.

- [25] Chimata, R. (2010). "Optical Properties of Materials Calculated from First Principles Theory ": 3-4
- [26] C.V. Ramana, V.V. Atuchin, I.B. Troitskaia, S.A. Gromilov, V.G. Kostrovsky, G.B. Saupe, Solid State Communications 149 (2009) 6-9.
- [27] M. Kovendhan, D. Paul Joseph, E. Senthil Kumar, A. Sendhilkumar, P. Manimuthu, S. Sambasivam, C. Venkateswaran, R. Mohan, Applied Surface Science, 257 (2011) 8127-8133.
- [28] M. Rodriguez. Perez, C. Chacon, E. Palacios-Gonzalez, G. Rodriguez-Gattorno, G. Oskam, Electrochimica Acta 140 (2014) 320-331.
- [29] M. Kovendhan, D. Paul Joseph, E. Senthil Kumar, , P. Manimuthu, S. Sambasivam, S.N. Karthick, K. Vijayarangamuthu, A. Sendhilkumar, K. Asokan, Hee Je Kim, Byung Chun Choi, C. Venkateswaran, R? Mohan, Applied Surface Science, 284 (2013) 624-633.
- [30] P.R. Somani, S. Radhakrishnan, Materials Chemistry and Physics 77 (2002) 117–133.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les matériaux électrochromes que nous avons étudié sont des oxydes de métaux de transitions, qui sont généralement des semi-conducteurs de type « n ». La modification réversible de leurs propriétés optiques, c'est à dire celle liée au degré d'oxydation du cation métallique, est due à l'insertion (la désinsertion) d'ions associée à l'injection (l'extraction) d'électrons au sein du matériau, Les ions les plus utilisées sont les protons ou les petits cations monovalents tels que : Li^+ , Na^+ et K^+ . Actuellement, le choix de matériaux, en vue d'applications électrochromiques se porte plutôt sur les oxydes métalliques notamment le trioxyde de Tungstène et Molybdène qui font l'objet de notre étude.

Dans ce travail, nous avons utilisé les techniques de simulations quantiques afin d'évaluer les propriétés structurales, électroniques et optiques du MO_3 ($M = \text{Mo}, \text{W}$) avec une action particulière sur l'effet du dopage au Lithium en utilisant la méthode des pseudopotentiels dans le cadre de la DFT.

On a commencé en premier lieu par une étude ab initio préliminaire des propriétés structurales, électroniques et optique du MO_3 ($M = \text{Mo}, \text{W}$) pur en utilisant les trois approximations GGA-PBE, GGA+U et HSE06 afin d'optimiser le terme d'échange et de corrélation. Les résultats obtenus ont montré que ces deux composés présentent une dureté élevée. De plus, les paramètres de maille du MoO_3 (a , b et c) calculés par l'approche HSE06 sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, contrairement à ceux évalués par les deux autres approximations à savoir la GGA-PBE et la GGA+U qui les aient surestimé. Par ailleurs, pour le WO_3 les valeurs calculées par la GGA-PBE et la GGA+U sont proches de l'expérimentale que celle obtenues par HSE06.

Les enthalpies de formation pour ces oxydes prennent des valeurs négatives, signifiant que ces composés présentent une stabilité énergétique d'une part, et d'autre part, les valeurs de ΔH_{form} obtenues par la fonctionnelle HSE06 ont été largement surestimés comparativement à celles calculées en utilisant les approximations GGA-PBE et GGA+U qui sont quant à elles en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Grâce à la GGA+U, les états $4d$ -Mo et $5d$ -W ont été déplacés vers des énergies de liaison plus élevées. La valeur de la largeur de la bande interdite a été améliorée de façon significative mais elle reste toujours sous-estimée par rapport à l'expérience. Tandis qu'elles sont nettement meilleurs mais légèrement plus grandes que les valeurs expérimentales en utilisant la fonctionnelle HSE06.

Afin de voir l'effet du dopage en insérant du Lithium sur les propriétés électroniques et optiques des oxydes étudiés, la technique de la supercellule a été adoptée. Les supercellules contenant 32 et 64 atomes ont été utilisées pour simuler les effets des atomes de Li dans la matrice initial MO_3 . En

premier lieu, nous avons étudié la stabilité énergétique des différentes configurations des oxydes après l'incorporation du Li. Les valeurs des enthalpies de formation ΔH_{form} correspondantes aux $\text{LiM}_8\text{O}_{24}$ et $\text{LiM}_{16}\text{O}_{48}$ des deux oxydes en utilisant les approximations GGA-PBE, GGA+U et HSE06, prennent des valeurs négatives impliquant une stabilité énergétique de ces composés. L'incorporation d'une faible concentration de Li dans la matrice MO_3 provoque une déformation négligeable dans la structure cristalline. En outre, l'analyse des densités d'états électroniques a permis de constater que l'insertion de l'atome de Lithium dans les composés étudiés a nettement modifié ces densités d'états. Les valeurs de la largeur de la bande interdite ont été visiblement réduites dû au déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction, cette réduction des E_g a été accompagnée par l'apparition des états profonds dans les spins majoritaires et minoritaires proche du niveau de Fermi sont générés par l'électron de plus que possède l'atome de Lithium. En ce qui concerne les valeurs des énergies de gaps correspondantes aux configurations $\text{LiM}_8\text{O}_{24}$ et $\text{LiM}_{16}\text{O}_{48}$, diminuent avec la diminution de la concentration du Li selon les résultats obtenus par GGA+U et HSE06 et ceci est en contradiction avec ce qui a été rapporté par la GGA-PBE pour les deux composés.

En parallèle de ces modifications dans les densités d'états, Cette insertion a été à l'origine de plusieurs autres modifications. Tel que les valeurs des coefficients d'absorption dans le visible dans chacun des composés étudiés.

Comme perspectives, on se propose d'effectuer une étude ab initio approfondie afin de voir l'influence du dopage avec d'autres métaux dans le but de faire une étude comparative sur le comportement électrochromiques dans la présence du Lithium. Et pouvoir étendre notre étude sur d'autres familles d'oxydes métalliques qui voit leurs applications dans cette même optique, autrement dit les applications électrochromiques.

Résumé

Les Oxydes de métaux de transition (TMOs) représentent une classe très intéressante de matériaux semi-conducteurs, largement connus, pour leurs applications technologiques importantes, en particulier, dans le domaine électrochromique. Ces oxydes qui sont généralement des semi-conducteurs de type « n » sont caractérisés par la modification réversible de leurs propriétés optiques. Cette modification est due à l'insertion d'ions des métaux alcalins (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ ou Cs⁺), qui possèdent un excellent effet électrochrome, associée à l'injection d'électrons au sein du matériau. Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des oxydes de type MO₃ (M= Mo, W) à l'état pur et après avoir incorporé le Lithium (Li) en insertion dans ces oxydes afin de mieux comprendre la modification de leurs propriétés optiques passant par les propriétés électronique. Pour cela, nous avons utilisé la méthode du pseudo-potentiel, implémentée dans le code VASP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Mots Clés : les oxydes des métaux de transition; électrochromique ; propriétés électroniques et optiques; calcul abinitio.

Abstract

Transition metal oxides (TMOs) represent a very interesting class of semiconductor materials, widely known for their important technological applications, in particular, in the electrochromic domain. These oxides which are generally semiconductors type-n are characterized by reversible changes in their optical properties. This change is due to ion insertion alkali metal (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ or Cs⁺), which have an excellent electrochromic effect, associated with the injection of electrons within the material.

The aim of this work is to study the structural, electronic and optical properties of MO₃ type oxides (M = Mo, W) in the pure state and after incorporating the Lithium (Li) by insertion into these oxides to understand changing their optical properties through the electronic properties. For this, we used the pseudopotential method, implemented in the VASP code based on the functional theory of density (DFT).

Keywords: Transition metal oxides; Electrochromic; Electronic and Optical properties; Ab initio calculation.

ملخص

أكاسيد المعادن الانتقالية (TMOs) تمثل فئة مثيرة جدا للاهتمام من المواد نصف الناقلة، والمعروفة على نطاق واسع لاستعمالاتها التكنولوجية الهامة، وعلى وجه الخصوص، في مجال التلون الكهربائي. هذه الأكاسيد عموما هي انصاف نواقل من نوع "n" تتميز بالتغيرات العكسية في خصائصها البصرية. وهذا التغير سببه إدراج أيون من المعادن القلوية (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ او Cs⁺) والتي يكون لها تأثير كهروضوئي ممتاز، ويرتبط هذا التغيير مع حقن الإلكترونات داخل المواد.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية، الإلكترونية والبصرية لأكاسيد من نوع MO₃ (M = Mo, W) في حالة نقية وبعد دمج الليثيوم Li من خلال إدراجه بداخل هذه الأكاسيد و هذا يؤدي بنا إلى فهم أحسن للتغيرات في الخصائص البصرية من خلال الخصائص الإلكترونية. لهذا، استخدمنا طريقة Pseudopotentiel، المتواجدة في برنامج VASP المرتكزة على نظرية (DFT).

الكلمات المفتاحية: أكاسيد المعادن الانتقالية، التلون الكهربائي، الخصائص الإلكترونية والبصرية، الحساب و المحاكاة بنظرية Ab initio.