

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun - Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par

Mme KHADEM HADJA

Pour obtenir le diplôme de
Master

Filière Physique
Spécialité : physique des matériaux
Thème :

**Etude ab-initio des propriétés structurales et
optoélectroniques des différentes phases de WO_3**

Soutenu le :14/10/2020

Devant le jury :

Mr HADJI kouider	MCB	Président
Mr ADJADJ Azeddine	MCB	Examineur
Mr HALIS Ladjal	MAA	Examineur
Mr A. AMMARI	MCB	Encadrant
Mr G. BENABDELLAH	MAB	Co- Encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2019/2020

Remerciements:

J'exprime toute ma reconnaissance et mes remerciements particuliers à mon encadreur *Mr A. AMMARI*, qui m'a permis de réaliser ce travail, pour son suivi permanent, et ses conseils. Sans oublier de remercier infiniment mon co-encadreur *Mr G. BENABDELLAH* pour ses aides et conseils.

Je voudrai remercier également Monsieur *HADJI Kouider* de me faire l'honneur de présider mon jury de mémoire. Je présente mes plus sincères remerciements aux Messieurs *ADJADJ Azeddine et HALIS Ladjal*, qui ont accepté de participer à ce jury

Ainsi qu'à tous les professeurs du parcours Master physique qui mon permis d'acquérir les connaissances nécessaires pour arriver à ce résultat.

Un grand merci à mon mari Mustafa et à toute ma famille pour leur encouragement constant et leur soutien moral et leur sacrifice et patience tout au long de mes études.

DEDICACES :

Dedicaces :

Je dédie ce travail :

A ma mère AMMARI KHEIRA et mon père A.E.K (RABI YARHAMOU)

A mes sœurs : MALIKA et FATIMA

A mon frère MOHAMED (RABI YARHAMOU)

A tous mes amis

Sommaire :

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

I. Introduction.....	(1)
II. Etude structurale.....	(2)
II.1. Les phases (monoclinique et hexagonale) de WO ₃	(2)
II.1.1. La phase monoclinique WO ₃	(3)
II.1.2 La phase hexagonale WO ₃	(4)
II.3 Récapitulatif des structures à optimiser.....	(6)
II.4 Les phases calculées WO ₃	(6)
II.4.1 La phase cubique WO ₃	(6)
II.4.2 La phase monoclinique WO ₃	(7)
II.4.3 La phase hexagonale WO ₃	(9)
III. Conclusion :	(11)
IV. Propriétés électronique de WO ₃	(14)
V. Propriétés optiques.....	(14)
VII. Applications :	(16)
VII.1 Tungstène Trioxyde Céramique.....	(16)
VII.2 Catalyseur de trioxyde de tungstène.....	(16)
VII.3 Capteur de gaz NO ₂ Trioxyde de tungstène.....	(17)

SOMMAIRE :

REFERENCES DU CHAPITRE I.....	(18)
CHAPITRE II	
II. 1 Introduction.....	(20)
II. 2 Résolution de l'équation du Schrödinger.....	(21)
II.2.1 Approximation adiabatique (Born-Oppenheimer 1927)	(21)
II. 2. 2 Approximation des électrons indépendants.....	(22)
II. 2.2. a) Approximation de Hartree (1928).....	(22)
II. 2.2. b) Approximation de Hartree-Fock.....	(24)
II. 3 Fondements de la Théorie (DFT).....	(25)
II. 3. 1 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964).....	(25)
II. 3. 1. a) Enoncé du premier théorème.....	(25)
II. 3. 1. b) Enoncé du deuxième théorème.....	(26)
II. 3. 2 Approche de Kohn-Sham.....	(27)
II. 3. 3 Résolution des équations de Kohn-Sham	(29)
II. 3. 4 Approximation de la Densité Locale (LDA).....	(31)
II. 3. 5 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	(31)
II. 4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées [FP-L/APW+lo].....	(32)
II. 4. 1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) (Slater-1964).....	(33)
II. 4. 2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)	(34)
II. 4.3 Principe de la méthode FP-LAPW.....	(35)
II. 5 CONSIDERATIONS TECHNIQUES DU WIEN2k.....	(35)

SOMMAIRE :

II. 5. 1. Paramètre de coupure.....	(35)
II. 5. 2. Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	(35)
II. 6 Conclusion.....	(36)
REFERENCES DU CHAPITRE II.....	(37)
CHAPITRE III	
III.1. INTRODUCTION.....	(39)
III.2. INITIALISATION DE CALCUL.....	(40)
III.2.1 Le sous-programme NN.....	(40)
III.2.2 Le sous-programme SGROUP.....	(40)
III.2.3 Le sous-programme SYMMETRY.....	(40)
III.2.4 Le sous-programme LSTART.....	(40)
III.2.5 Le sous-programme KGEN.....	(40)
III.2.6 Le sous-programme DSTART.....	(41)
III.3 DETAIL DE CALCUL.....	(41)
III.3.1 Calcul auto-cohérent (SCF).....	(41)
III.3.2 LAPW0 (POTENTIELS).....	(41)
III.3.3 LAPW1 (BANDES).....	(41)
III.3.4 LAPW2 (RHO).....	(41)
III.3.5 LCORE.....	(41)
III.3.6 MIXER.....	(42)
III.4 PROPRIETES STRUCTURALES.....	(43)

SOMMAIRE :

III.4.1 OPTIMISATION DE LA STRUCTURE.....	(44)
III.4.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES.....	(48)
III.4.2.1 CALCUL DE LA STRUCTURE DE BANDES.....	(48)
III.4.2 CALCUL DE LA DENSITE DES ETATS.....	(51)
III.5 PROPRIETES OPTIQUES.....	(53)
III.5.1 LA FONCTION DIELECTRIQUE.....	(53)
III.5.2 INDICES DE REFRACTION	(55)
III.6 PROPRIETES STRUCTURALES DE WO ₃ HEXAGONAL.....	(56)
III.6.1 OPTIMISATION DE LA STRUCTURE.....	(56)
III.6.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES.....	(59)
III.6.2.1 CALCUL DE LA STRUCTURE DE BANDES.....	(59)
III.6.2.2 CALCUL DE LA DENSITE DES ETATS.....	(61)
III.7 PROPRIETES OPTIQUES.....	(63)
III.7.1 LA FONCTION DIELECTRIQUE.....	(63)
III.7.2 INDICES DE REFRACTION	(64)
REFERENCES.....	(66)
CONCLUSION GENERALE	

Liste des figures:

Figure I.1: Représentation d'un réseau tridimensionnel WO_3

Figure I.2 : Octaèdre régulier WO_6 : le tungstène est en bleu ; les oxygènes sont en rouge (on note O1 les oxygènes apicaux et O2 les oxygènes du plan)

Figure I.2 : La structure monoclinique expérimentale WO_3

Figure I.3 : la structure hexagonale I

Figure I.4 : La structure cubique WO_3

Figure I.5: La structure monoclinique WO_3

Figure I.6 : Structure hexagonale II optimisée la plus stable parmi les 2 configurations étudiées

Figure I.7 : densité des états électronique des structures monoclinique et orthorhombique de WO_3 .

Figure 3: Spectres de la transmittance optique des couches minces de WO_3 , sans traitement thermique (a), 400°C, 2heures (b), 400°C, 4heures (c).

Figure III-1: Schéma étapes de programmes du Wien2k

Figure III.2 : La structure cubique de WO_3

Figure III.3 : la variation de l'énergie fondamentale en fonction du volume unitaire pour LDA

Figure III.4 : la variation du paramètre de réseau en fonction du potentiel U

Figure III.5 : la variation de l'énergie fondamentale en fonction du volume unitaire pour LDA+U

Figure III.6 : la variation du module de compressibilité en fonction de U

Figure III.8: la variation du gap en fonction de U

Figure III.9: Structure de bande

Figure III.10 : Structure de bande

LISTE DES FIGURES:

Figure III.11 : La densité des états

Figure III.12 : La densité des états

Figure III.13 : La densité des états

Figure III.14 : la partie imaginaire de la fonction diélectrique

Figure III.15 : la partie réelle de la fonction diélectrique

Figure III.16 : indice de réfraction

Figure III.17 : la variation de l'énergie fondamentale en fonction du volume unitaire pour LDA

Figure III.18 : la variation de l'énergie fondamentale en fonction du paramètre c/a pour LDA

Figure III.19 : La première zone de Brillouin du groupe 191

Figure III.9: Structure de bande (a) : LDA ; (b) : BPE

Figure III.10 : Structure de bande (c) : LDA-mbj ; (d) : BPE-mbj

Figure III.11 : La densité des états

Figure III.12 : La densité des états partielle

Figure III.14 : la fonction diélectrique

Figure III.15 : indice de réfraction

Introduction générale :

Avec l'augmentation de la pollution atmosphérique causée par des émissions de gaz polluants, des démarches ont été entreprises afin de préserver la santé publique et limiter l'impact sur l'environnement. Pour réduire ces polluants, les industriels ont porté leurs efforts sur l'amélioration de la qualité des carburants, l'optimisation des procédés de combustion et de filtration des particules. Les capteurs capables de détecter ces polluants devaient donc eux-aussi subir une évolution marquante de leurs caractéristiques. Dans ce contexte, L'oxydes de tungstène, est couramment employé et il est très apprécié des industriels. Actuellement, il est utilisé essentiellement sous forme de couches minces.

Le développement de ces méthodes associé aux progrès informatiques a permis la description précise des systèmes de plus en plus complexes. Aujourd'hui, ce genre de méthodes de calcul constitue un formidable outil d'étude des matériaux, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sur de nouvelles propriétés jusque-là inexplorées. Les calculs de la fonctionnelle de la densité sont un outil très puissant pour prédire les différentes propriétés des matériaux. Parmi plusieurs approximations, la méthode GGA-PBE est fréquemment utilisée à travers le code Wien2k pour traiter les propriétés structurales des oxydes des métaux de transition. Le présent manuscrit comporte trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les phases de WO_3 ainsi que leurs propriétés électroniques et optiques.

Le deuxième chapitre est consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les différentes approximations utilisées dans cette théorie.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus pour les deux phases de l'oxyde WO_3 . Les paramètres de la structure ont été calculés après l'optimisation de chaque structure ensuite, nous avons procédé au calcul des autres propriétés structurales, électroniques et optiques.

Finalement, une conclusion générale couronne ce mémoire, par le récapitulatif des résultats, les analyses et les commentaires.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I. INTRODUCTION

L'oxyde de tungstène se présente sous plusieurs formes cristallines selon le domaine de température.

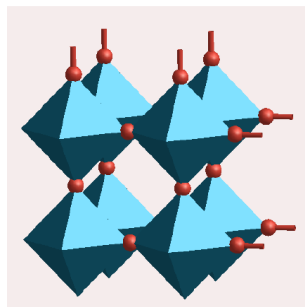


Figure I.1: Représentation d'un réseau tridimensionnel WO₃

Dans le tableau. I.1 on retrouve toutes les données sur l'état de structure de cet oxyde, ces différentes phases qui existent dans des domaines de températures bien définies.

Phase	Symétrie	Groupe d'espace	Domaine de température	Référence
h – WO ₃	Hexagonale	P6/mmm ou P6 ₃ /mcm	Métastable	[1] ou [2]
α – WO ₃	Tétraгонаle	P4/mmm	> 720°C	[3]
β – WO ₃	Orthorhombique	Pnmb	De 320°C à 720°C	[3]
γ – WO ₃	Monoclinique	P2/n	De 17°C à 320°C	[4]
δ – WO ₃	Triclinique	P1̄	De -40°C à 17°C	[4]
ε – WO ₃	Monoclinique	Pc	< -40°C	[4]

Tableau I.1 : Différentes phases de WO₃

Pour l'étude *ab initio*, nous concentrons notre attention sur le trioxyde de tungstène de structure monoclinique et hexagonale.

La structure monoclinique est stable dans un domaine de température allant de 17°C à 320°C et proche de la structure cubique WO_3 (structure pseudo-cubique). Pour cette raison, la structure cubique sera étudiée dans le chapitre III.

La structure hexagonale est métastable, elle est mal connue. Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature sans distorsions [5] ou avec distorsions [6] des octaèdres. Le but de ce travail sera de comparer entre deux phases du WO_3 (cubique et hexagonale) qui diffèrent par leur géométrie et leur stabilité.

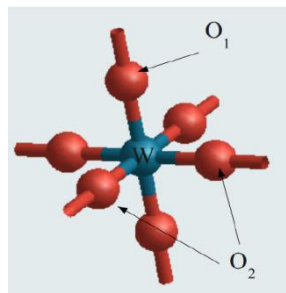


Figure I.2 : Octaèdre régulier WO_6 : le tungstène est en bleu ; les oxygènes sont en rouge (on note O_1 les oxygènes apicaux et O_2 les oxygènes du plan)

II. ETUDE STRUCTURALE

II.1. Les phases (monoclinique et hexagonale) de WO_3

Nous allons présenter dans cette section les données expérimentales qui sont regroupés dans le tableau I.2 existant dans la littérature pour les structures monoclinique et hexagonale nécessaires.

symétrie	a	B	c	α	B	γ	référence
Hexagonale I	7.298	//	7.798	90°	90°	120°	[1]
Hexagonale II	7.324	//	7.6628	90°	90°	120°	[2]
Hexagonale II	7.324	//	7.6624	90°	90°	120°	[4]
monoclinique	7.309	7.522	7.678	90°	90.92°	90°	[4]

Tableau I.2 : Paramètres de maille en Angström des structures monoclinique et hexagonale WO_3 expérimentaux

II.1.1. La phase monoclinique WO_3

La structure monoclinique (figure I.2) a été étudiée par diffractions des rayons X [4]. Ceci a permis d'établir son groupe d'espace P2/n ainsi et ses paramètres de maille. Dans le tableau I.2 nous avons rassemblé les coordonnées atomiques expérimentales inéquivalentes. Nous constatons que la structure monoclinique est proche de la structure cubique. On peut voir la présence de distorsions dans la figure I.2.

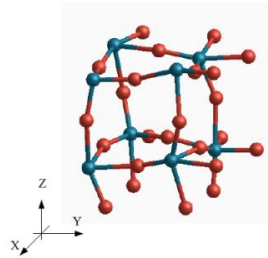


Figure I.2 : La structure monoclinique expérimentale WO_3

Atomes	x	y	Z
O	0.282	0.038	0.005
	0.714	0.516	0.006
	0.002	0.035	0.210
	0.497	0.535	0.289
	0.997	0.463	0.216
	0.502	0.963	0.283
	0.284	0.260	0.284
	0.216	0.760	0.215
	0.790	0.743	0.268
	0.710	0.243	0.231
	0.2017	0.538	0.495
	0.214	0.984	0.506

W	0.246	0.026	0.285
	0.253	0.526	0.214
	0.746	0.964	0.219
	0.753	0.464	0.280

Tableau I.3 : Positions atomiques expérimentales [4] de la structure monoclinique

II.1.2 La phase hexagonale WO_3

La phase hexagonale est singulière parmi les différentes phases du WO_3 tant par sa stabilité (métastable) que par sa géométrie [6] : il y a un empilement d'octaèdres formant des tunnels et des interstices selon l'axe z voir figure I.3. Différentes synthèses ont été utilisées pour former des cristaux [1, 2, 6] avec une structure hexagonale WO_3 et différents modèles structuraux ont été proposés :

- La première [1] (hexagonale I) est de haute symétrie (P6/mmm) avec des octaèdres réguliers.
- La seconde [2] (hexagonale II) fait intervenir des distorsions.

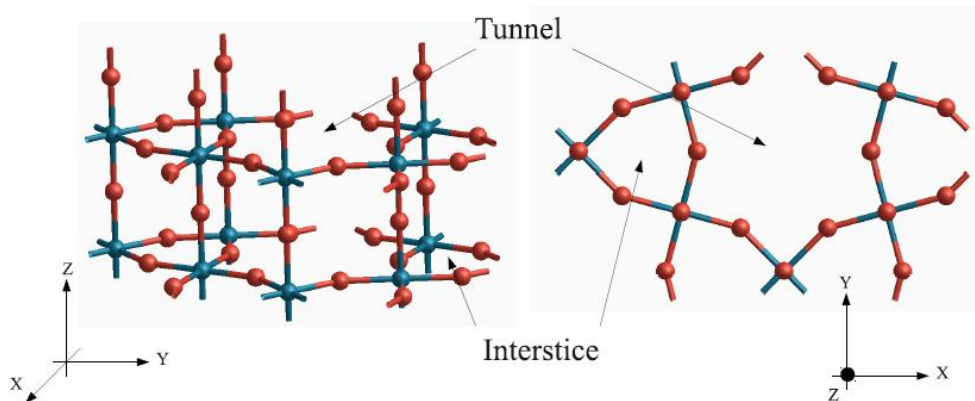


Figure I.3 : La structure hexagonale I

La structure hexagonale I a été obtenue par B. Gérard and Co. en 1979 [2]. Elle a été réalisée par déshydratation d'un hydrate de tungstène ($WO_3 \cdot 13H_2O$) obtenu au préalable par traitement hydrothermal à partir d'une suspension aqueuse d'un gel d'acide tungstique

[7], et conduit ces auteurs à proposer une structure hexagonale WO_3 réelle avec le groupe de symétrie $P6=mmm$.

atome	x	y	z
W	0.5	0	0
O1	0.5	0	0.5
O2	0.212	0.424	0

Tableau I.4 : Positions atomiques expérimentales de la structure hexagonale avec octaèdres réguliers atome x y z

L'analyse par diffraction des rayons X donne les paramètres de mailles et les positions atomiques présentés respectivement dans les tableaux I.2 et I.4. Chaque tungstène possède six oxygènes voisins disposés dans un octaèdre avec des distances interatomiques W-O : $d(WO1) = 1.95 \text{ \AA}$ et $d(WO2) = 1.89 \text{ \AA}$

Par contre la structure (hexagonale II) réalisée par une synthèse par frittage à partir d'un précurseur ammoniac peroxy-polytungstate [6] en 1979. L'analyse conclut au groupe de symétrie $P63=mcm$. Cette symétrie est plus basse que la symétrie qui est proposée par l'étude [6]. Cette étude se rapproche beaucoup plus de la description de la structure hexagonale réelle WO_3 .

atome	modèle II.1			Modèle II.2		
	X	Y	z	x	y	z
W	0.4721	0	0.25	0.4723	0	0.25
O1	0.445	0	0.016	0.431	0	0.018
O2	0.3745	0.183	0.25	0.423	0.211	0.25

Tableau I.5 : Positions atomiques expérimentales de la structure hexagonale II avec distorsions des octaèdres

Cette description introduit entre autre les distorsions. À partir des résultats de diffraction de rayons X, les auteurs proposent deux modèles structuraux, appelés modèle II-1 et II-2 voir tableau I.5.

À ce jour, aucune étude par calcul ab initio n'a été réalisée pour étudier la structure hexagonale afin de déterminer la structure la plus stable entre les différents modèles existants dans la littérature.

II.3 Récapitulatif des structures à optimiser

Dans le tableau I.6, nous récapitulons l'essentiel des données expérimentales concernant des structures WO_3 que nous allons optimiser selon la symétrie, le motif (le nombre d'atomes dans la structure), le groupe d'espace et la présence de distorsions.

Référence	[1]	[2]		[4]
Symétrie	Hexagonale		cubique	monoclinique
Motif	W_3O_9	W_6O_{18}	WO_3	W_8O_{24}
Groupe d'espace	P6/mmm	$P6_3/mcm$	Pm3m	P2/n
Distorsion des octaèdres	absence	Présence	absence	présence

Tableau I.6 : Récapitulatif des caractéristiques des structures expérimentales WO_3

II.4 Les phases calculées WO_3

Dans cette section, nous présentons les résultats des structures cubique, monoclinique et hexagonale WO_3 optimisées.

II.4.1 La phase cubique WO_3

Cette structure n'a pas été observée expérimentalement. Nous l'avons tout de même inclut théoriquement pour avoir une référence à laquelle nous pouvons comparer la structure monoclinique dite pseudo-cubique.

Ces structures sont proches avec comme différence principale la présence de distorsions pour la structure monoclinique. Nous avons obtenu comme paramètre de maille a et comme

distance interatomique $d(WO)$ avec une énergie égale à -36.274 eV ; $a = 3.82\text{\AA}$; $d(WO) = 1.91\text{\AA}$

Dans une étude ab initio dans l'approximation LDA [6] un paramètre de maille légèrement inférieur, $a = 3.74$ Å, a été trouvée. On peut expliquer cette différence par le choix du potentiel d'échange-corrélation. En effet, le potentiel GGA dans le cas WO_3 , donner des valeurs plus grandes par rapport au potentiel LDA.

Une étude Hartree-Fock [8,9] donne un paramètre de maille égal à 3.70 Å, valeur proche de l'étude [6]

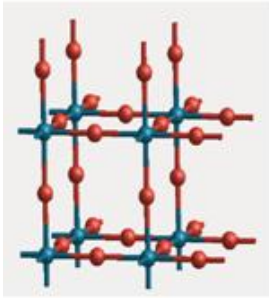


Figure I.4 : La structure cubique WO_3

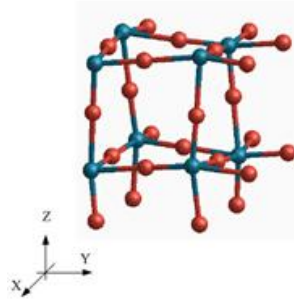


Figure I.5: La structure monoclinique WO_3

II.4.2 La phase monoclinique WO_3

Nous allons comparer la structure monoclinique optimisée (figure 1.6) avec la structure monoclinique expérimentale (figure I.7) et la structure cubique (figure I.5).

	Monoclinique expérimentale [31]	Monoclinique optimisée	Cubique
a	7.309	7.63	7.64
b	7.522	7.73	7.64
c	7.678	7.75	7.64
γ	90.92	90.45	90

Tableau I.7 : Paramètres de maille de la structure monoclinique optimisée, expérimentale et cubique

Pour cette structure, l'énergie calculée est de -36.395 eV. Les paramètres de maille optimisés sont plus grands que les paramètres de maille expérimentaux [6]. Cette surestimation est due au choix du potentiel d'échange corrélacion.

Atome	Expérimentale 31			Optimisée			Cubique		
	X	Y	Z	x	y	z	X	y	z
O	0.282	0.038	0.005	0.249	0.003	0.003	0.25	0.00	0.00
	0.714	0.516	0.006	0.750	0.503	0.003	0.75	0.50	0.00
	0.002	0.035	0.210	0.997	0.009	0.252	0.00	0.00	0.25
	0.497	0.535	0.289	0.502	0.509	0.247	0.50	0.50	0.25
	0.997	0.463	0.216	0.002	0.498	0.252	0.00	0.50	0.25
	0.502	0.963	0.283	0.497	0.998	0.247	0.50	0.00	0.25
	0.284	0.260	0.284	0.253	0.257	0.253	0.25	0.25	0.25
	0.216	0.760	0.215	0.246	0.757	0.246	0.25	0.75	0.25
	0.790	0.743	0.268	0.753	0.749	0.246	0.75	0.75	0.25
	0.710	0.243	0.231	0.746	0.249	0.253	0.75	0.25	0.25
	0.217	0.538	0.495	0.250	0.503	0.496	0.25	0.50	0.50
0.214	0.984	0.506	0.250	0.003	0.503	0.25	0.00	0.50	
W	0.246	0.026	0.285	0.263	0.025	0.273	0.25	0.00	0.25
	0.253	0.526	0.214	0.264	0.525	0.226	0.25	0.50	0.25
	0.746	0.964	0.219	0.736	0.981	0.226	0.75	0.00	0.25
	0.753	0.464	0.280	0.764	0.481	0.273	0.75	0.50	0.25

Tableau I.8 : Positions atomiques de la structure monoclinique optimisée, expérimentale et cubique

À première vue, pour les atomes de tungstène, on a une différence de l'ordre de 0.01 entre positions expérimentales et optimisées ; pour les atomes d'oxygènes, la différence va jusqu'à 0.03.

Les positions du tungstène calculées sont en meilleur accord avec les positions expérimentales que les positions de l'oxygène : la structure tungstène est donc très bien décrite alors que les distorsions du sous réseau oxygènes le sont moins bien.

Les positions des oxygènes optimisées dans la structure monoclinique sont proches des positions de la structure cubique ce qui n'est pas le cas pour les positions du tungstène optimisées. Nous pouvons ainsi dire que les distorsions dans la structure monoclinique optimisée sont dues aux déplacements du tungstène.

Nous concluons que la comparaison entre les structures cubique et monoclinique nous a permis de déterminer l'origine des distorsions et que pour cette raison, la structure monoclinique est plus stable que la structure cubique avec une différence d'énergie de 0.121 eV.

II.4.3 La phase hexagonale WO_3

Dans le tableau I.9 nous présentons les valeurs des paramètres de maille obtenus par le calcul pour la structure hexagonale en comparées aux valeurs expérimentales [ref].

Paramètres	Expérimental 28	Optimisé
A	7.298	7.462
C	7.798	7.673

Tableau I.9 : Paramètres de maille de la structure hexagonale

On observe une surestimation des paramètres de maille d'environ 2% dans la structure optimisée par rapport à la structure expérimentalement, comme ce qui a été observé pour la structure monoclinique.

Atome	x	y	z
W	0.5	0	0
O1	0.5	0	0.5
O2	0.2145	0.430	0

Tableau I.10 a : Position atomique optimisée de la structure selon le modèle I

Atome	x	y	z
W	0.5	0	0
O1	0.5	0	0.5
O2	0.212	0.424	0

Tableau I.11 b : Position atomique expérimentale de la structure selon le modèle I

Ceci conduit aux distances interatomiques $d(WO1) = d(WO2) = 1.92\text{Å}$ à comparer aux valeurs expérimentales : $d(WO1) = 1.95\text{Å}$; $d(WO2) = 1.89\text{Å}$

On peut conclure que l'octaèdre optimisé WO6 est un octaèdre régulier dans la structure hexagonale I puisque les distances interatomiques sont égaux, contrairement aux résultats expérimentaux où les distances $d(WO1)$ et $d(WO2)$ trouvées sont sensiblement différentes l'une de l'autre.

La phase hexagonale selon le modèle II donne l'existence de deux données cristallographiques [6]. Donc deux configurations.

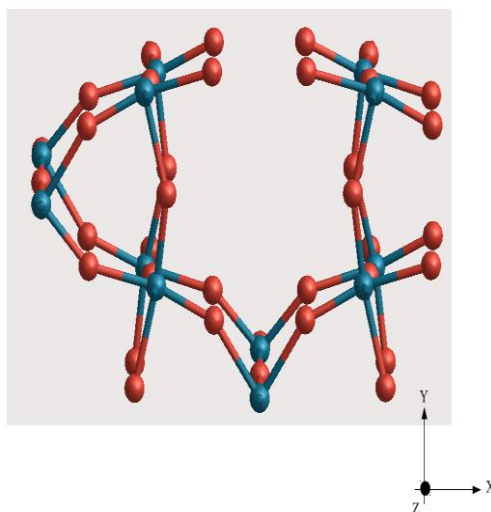


Figure I.6 : Structure hexagonale II optimisée la plus stable parmi les 2 configurations étudiées

	Energie (eV)	a	c	Atome d'oxygène O ₂	x	Y	z
Configuration 1	-36.341	7.510	7.580	Configuration 1	0.374	0.183	0.25
Configuration 2	-36.362	7.454	7.768	Configuration 2	0.423	0.211	0.25
expérimentale		7.3244	7.6628	Optimisée	0.426	0.217	0.256

Tableau I.12 : Energie et paramètres de maille pour les deux configurations la structure hexagonale II

Tableau I.13 : Comparaison de la position des oxygènes entre la structure hexagonale II la plus stable et la position des oxygènes donnée par les modèles II-1 et II-2 optimisée

Les paramètres de maille optimisés et expérimentaux sont présentés dans le tableau I.12. Les paramètres de maille optimisés pour la configuration la plus stable sont légèrement plus grands que les valeurs expérimentales avec une différence de $\sim 0.1 \text{ \AA}$.

Nous sommes dans le même cas que dans la structure monoclinique où les paramètres de maille sont plus grands dans la structure optimisée. Nous allons maintenant comparer les trois structures optimisées que nous venons de présenter.

III. RESUME :

Étude comparative des structures cubique, monoclinique et hexagonale WO_3

Symétrie	Energie (eV)	a	b	C	α	β	γ
Hexagonale I	-36.267	7.46	7.46	7.66	90	90	120
Hexagonale II	-36.362	7.44	7.44	7.75	90	90	120
Cubique	-36.274	3.82	3.82	3.82	90	90	90
Monoclinique	-36.395	7.63	7.73	7.75	90	90.45	90

Tableau I.14 : Paramètres de maille et énergies des structures monoclinique, cubique et hexagonale

CHAPITRE I :

Configuration	1			2		
Atome	X	y	z	x	y	z
Oxygènes apicaux						
O	0.491	0.991	0.000	0.496	0.000	0.004
	0.491	0.991	0.500	0.504	0.001	0.504
	0.991	0.491	0.000	0.000	0.498	0.004
	0.991	0.491	0.500	0.000	0.503	0.504
	0.491	0.491	0.000	0.504	0.504	0.004
	0.491	0.491	0.500	0.496	0.497	0.504
Oxygènes plans						
O	0.415	0.207	0.250	0.426	0.217	0.256
	0.207	0.415	0.250	0.217	0.427	0.256
	0.775	0.199	0.250	0.783	0.210	0.256
	0.199	0.775	0.250	0.210	0.784	0.257
	0.783	0.567	0.250	0.790	0.574	0.257
	0.567	0.783	0.250	0.574	0.791	0.256
	0.567	0.775	0.750	0.574	0.784	0.756
	0.775	0.567	0.750	0.783	0.574	0.756
	0.207	0.783	0.750	0.217	0.791	0.756
	0.783	0.207	0.750	0.790	0.217	0.757
0.199	0.415	0.750	0.210	0.427	0.757	

	0.415	0.199	0.750	0.426	0.210	0.756
W	0.458	0.991	0.250	0.474	0.000	0.234
	0.991	0.458	0.250	0.000	0.475	0.234
	0.524	0.524	0.250	0.526	0.526	0.234
	0.524	0.991	0.750	0.526	0.000	0.734
	0.991	0.524	0.750	0.000	0.526	0.734
	0.458	0.458	0.750	0.474	0.475	0.734

Tableau I.15 : Positions atomiques optimisées pour la structure hexagonale II de configuration 1 et 2

Les énergies calculées pour les structures cubique, monoclinique et hexagonale WO_3 étudiées sont regroupées dans le tableau 2.15. La structure hexagonale II est plus stable que la structure hexagonale I. L'écart des énergies est de l'ordre de 0.1 eV.

La structure monoclinique est plus stable que la structure cubique avec un écart énergétique du même ordre. Nous pouvons dire que la structure hexagonale I est à la structure hexagonale II ce que la structure cubique est à la structure monoclinique : les structures avec distorsions sont plus stables que les structures sans distorsions.

De plus, on constate que la structure hexagonale (II) est moins stable que la structure monoclinique avec une différence d'énergies de 0.033 eV, en accord avec l'expérience [10,11].

Toutefois, dans le cas des nano-bâtonnets, la structure monoclinique est observée seulement au deuxième stade de croissance ; au début la structure hexagonale est formée [12,13].

IV. PROPRIETES ELECTRONIQUE DE WO₃

Le WO₃ a été étudiée par plusieurs auteurs et par diverse techniques : XPS, UPS, UV, mesures électriques à température ambiante, le WO₃, stœchiométrique est semi-conducteur avec une bande interdite de 2.7 eV, [14].

DW. Bullett et al ont étudié théoriquement la structure de bande de WO₃ dans ses différentes phases et les modifications qui en découlent. Ces calculs ont été réalisés en partent du modèle cubique simple, en négligeant la distorsion des octaèdres WO₆, pour remonter par la suite jusqu'aux structures monoclinique et orthorhombique. Ainsi, ils ont calculé les densités d'états électroniques de WO₃ dans les deux cas de figure. Ils en ont conclu que dans le cas d'une structure monoclinique, la largeur de la bande interdite de 2.4 eV correspond au transfert de charge de O(2p) vers W(5d). Dans le cas de la structure orthorhombique, cette valeur est de 1.7 eV. La figure ci-dessous donne ces densités des états électroniques des deux structures

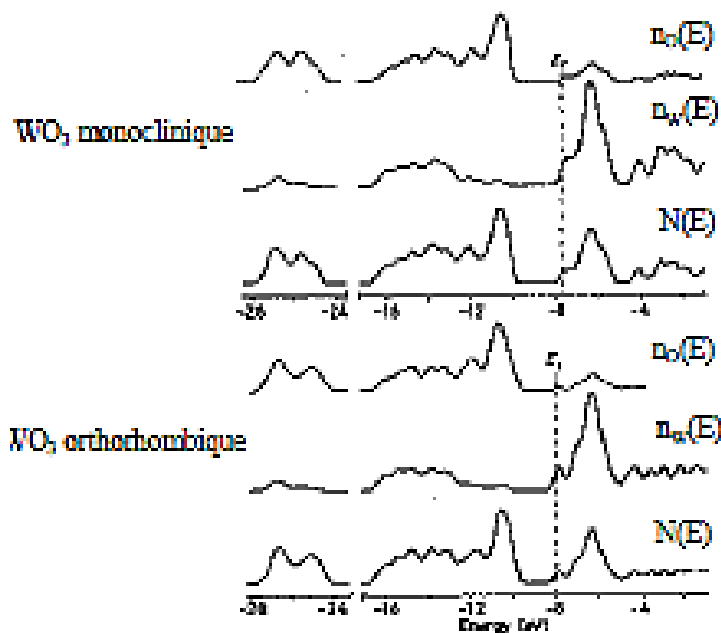


Figure I.7 : densité des états électronique des structures monoclinique et orthorhombique de WO₃.

V. PROPRIETES OPTIQUES

Le WO₃ possède une large bande optique dont la valeur est comprise entre (2.6 et 3.6 eV), cette caractéristique a permis la préparation de couches minces avec d'excellentes propriétés optiques , c'est pour cela, que plusieurs méthodes d'élaboration ont été exploités

par les chercheurs, parmi lesquelles : l'évaporation chimique [15], spray pyrolyse [16], pulvérisation cathodique [17], ablation laser pulsée [18], revêtement sol-gel [19], dépôt chimique en phase vapeur [20], l'électrodéposition [21].

V.1 Absorbance :

Le traitement thermique influe aussi sur l'absorbance optique, les couches minces ayant subi un traitement thermique possèdent une meilleure absorbance dans le très proche ultraviolet, par contre la plus faible absorbance a été observée pour les couches minces sans traitement thermique, d'autre part l'absorbance de la couche mince traitée à 400 °C pendant 2 heures est importante comparée à celle traitée à 400 °C pendant 4 heures [14].

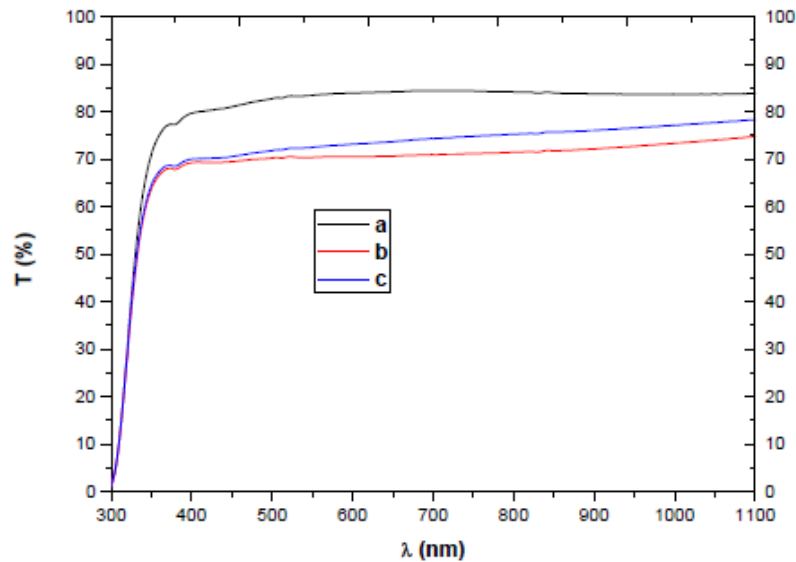


Figure 3 : Spectres de la transmittance optique des couches minces de WO_3 , sans traitement thermique (a), 400°C, 2heures (b), 400°C, 4heures (c).

La figure montre une augmentation de la transmittance optique avec l'augmentation de la longueur d'onde, d'où une meilleure transmittance dans la région du visible qui atteint 84%, pour les couches minces sans traitement thermique, par contre les couches minces traitées à 400°C pendant 2 heures présentent la plus faible transmittance qui atteint 74%. On outre, la durée du traitement thermique a un effet sur la transmittance optique, d'où à la même température 400 °C, la transmittance a été améliorée de 74% pendant 2 heures à 78% pendant 4 heures [14].

VII. APPLICATIONS :

Le trioxyde de tungstène (WO_3) possède de bonnes propriétés physiques et chimiques. Le trioxyde de tungstène (WO_3) est un matériau high-tech important qui a les constantes diélectriques élevées, l'électrochromisme, la détection de gaz, la propriété catalytique chimique.

VII.1 Trioxyde de tungstène Céramique

La céramique d'oxyde de tungstène peut être divisée en varistor, en condensateur en céramique, film mince en céramique photochromique, céramique de détection de gaz, film mince en céramique, matériau céramique en anode de batterie, céramique pyroélectrique à haute température et autres céramiques fonctionnelles.

La céramique fonctionnelle a la grande propriété dans l'électricité, le magnétique, la voix, la lumière et la chaleur qui sont mieux que d'autres matériaux. Certains matériaux céramiques fonctionnels peuvent être appliqués dans un champ encore plus sauvage. La propriété est déterminée par son statut électronique interne ou structure atomique nucléaire, donc, il est aussi appelé céramique électrique. Il a été largement appliqué dans le développement d'énergie, la technologie de capteur, la technologie de laser, la technologie photo-électronique, la technologie infrarouge, la biotechnologie et la science environnementale.

Le trioxyde de tungstène (WO_3) comme matériau fonctionnel important, est appliqué en électro-chromite, détection de gaz toxiques et dégradation photo-catalytique. La céramique de trioxyde de tungstène peut être appliquée en varistance.

VII.2 Catalyseur de trioxyde de tungstène

Le catalyseur de trioxyde de tungstène tel que le catalyseur de désulfuration d'hydrogène, le catalyseur de dénitrations de SCR (Sélective Catalytique Réduction), le photo-catalyseur sont largement utilisés dans différentes régions. Le trioxyde de tungstène (WO_3) est une sorte de matériau semi-conducteur important, il possède une propriété catalytique. L'ajout de WO_3 améliore l'anti-soufre et anti-alcali capacité d'intoxication, de sorte que la propriété catalytique sera meilleure.

Le trioxyde de tungstène (WO_3) à la propriété chimique stable et la résistance acide forte, il convient à la réaction de pile à combustible. La recherche montre que WO_3 peut être utilisé pour remplacer le carbone en tant que support de pile à combustible pour transporter du métal précieux et former le catalyseur $\text{Pt} / \text{WO}_3 / \text{C}$.

VII.3 Capteur de gaz à base de trioxyde de tungstène

En 1991, Aliyama a trouvé WO_3 était le matériel sensible fin pour détecter NO_2 sous $300\text{ }^\circ\text{C}$. NO_2 sur la surface du WO_3 lorsque NO_2 atteint la surface de WO_3 , l'électron adhésif NO_2 est meilleur que l'oxygène, NO_2 prend l'électron de la bande de conduction WO_3 , la barrière de surface de WO_3 sera plus élevée, sa conductivité électrique décroît, C'est le principe de fonctionnement de l'élément de résistance.

Le trioxyde de tungstène (WO_3) peut être utilisé comme matériau de protection en raison de son absorption fine et de son efficacité de blindage pour l'onde magnétique. La recherche montre que, par rapport au plomb, le tungstène a une meilleure propriété de blindage. Il peut être employé dans le matériel protecteur médical ou peut être produit dans le tissu anti radiation de fibre de métal qui a la bonne respirabilité, lavable, bien l'effet de protection et n'a aucun effet secondaire pour l'être humain.

REFERENCES

- [1] 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.
- [2] J. Oi, A. Kishimoto, T. Kudo, and M. Hiratani. Hexagonal tungsten trioxide obtained from peroxo-olytungstate and reversible lithium electro-intercalation into its framework. *Journal of Solid State chemistry*, 96, 13-19, 1992.
- [3] E. Salje. The orthorombic phase of WO_3 . *Acta crystallographica B*, 33, 574-577, 1977.
- [4] 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.
- [5] K. Lee, D. Seo, and M. Whangbo. Electronic band structure study of the anomalous electrical and superconducting properties of hexagonal alkali tungsten bronzes A_xWO_3 ($A = K, Rb, Cs$). *Journal of the American Chemical Society*, 119, 4043-4049, 1997.
- [6] Issam Koutiri These de Doctorat de l'Université de Bourgogne Discipline : Chimie-Physique 30 novembre 2012.
- [7] M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, and S. Music. Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties. *Materials Science and Engineering: B*, 77, 193-201, 2000.
- [8] Fock V, *Z. Phys.* 61 (1930) 126-148,
- [9] Hartree D. R., *Proc. Camb. Phil. Soc* 24 (1928) 89-110.
- [10] I. M. Szilagy, J. Pfeifer, C. Balázsi, A. L. Tóth, K. Varga-Josepovits, J. Madarász, and G. Pokol. Thermal stability of hexagonal tungsten trioxide in air. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94, 499-505, 2008.
- [11] M. Figlarz, B. Dumont, B. Gerand, and B. Beaudouin. Etude de la transformation de phase WO_3 hexagonal - WO_3 monoclinique. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 7, 371-386, 1892.
- [12] M. Gillet, R. Delamare, and E. Gillet. Growth of epitaxial tungsten oxide nanorods. *Journal of Crystal Growth*, 279, 93-99, 2005.

- [13] S. Bruyère, V. Potin, M. Gillet, B. Domenichini, and S. Bourgeois. Evidence of hexagonal WO_3 structure stabilization on mica substrate. *Thin Solid Films*, 517, 6565-6568, 2009.
- [14] Elaid Ouadah, Nasr-eddine Hamdadou, Effet de la durée de traitement thermique sur les propriétés structurale et optique des couches minces de WO_3 , communication science, *Technology* 22, 2019, Algérie
- [15] H. M. A. Soliman, A. B. Kashyout, M. S. E. Nouby, A. M. Abosehly, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 21, 1313 (2010).
- [16] D. Ding, Y. Shen, Y. Ouyang, Z. Li, *Thin Solid Films* 520, 7164 (2012).
- [17] V.B. Kumar, D. Mohanta, *Bull. Mater. Sci.* 34, 435 (2011)
- [18] L. Zhuanga, X. Xub, H. Shen, *Surf. Coat. Technol.* 167, 217 (2003).
- [19] H. Wang, Y. Gan, X. Dong, S. Peng, L. Dong, Y. Wang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 23, 2229 (2012).
- [20] P.K. Biswas, N.C. Pramanik, M.K. Mahapatra, D. Ganguli, J. Livage. *Materials Letters* 57, 4429-4432 (2003).
- [21] A. Agrawal, J. P. Cronin, R. Zhang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 31, 9-21 (1993).

Chapitre II :

Méthodes et Approximations du calcul

II. 1 INTRODUCTION

Toutes les propriétés physiques d'un système peuvent être déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1] :

$$H \psi (\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E \psi (\vec{r}_i, \vec{R}_I) \dots \dots \dots (II.1)$$

H : L' Hamiltonien, Ψ La fonction d'onde, E Energie du système, \vec{r}_i Les coordonnées des électrons, \vec{R}_I Les coordonnées des noyaux.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible.

D'où différentes approximations utilisées dans l'approche ab initio permettent de résoudre cette équation.

La première est celle de Born-Oppenheimer, qui se repose sur le découplage des dynamiques nucléaire et électronique, mais toute seule ne suffira pas à cause de la complexité des interactions electron-electron. C'est pourquoi elle est toujours couplée à l'approximation de Hartree, qui considère que les électrons indépendants sans corrélations, chacun d'eux évoluant dans le champ moyen créé par tous les autres et celle de Hartree- Fock, qui tient en compte de l'antisymétrie des fonctions par le biais du déterminant de Slater.

D'autres approximations sont utilisées dans le cadre de la DFT pour définir le potentiel d'échange-corrélation XC dont la forme exacte non connue : L'introduction du potentiel XC permet de réintroduire, de manière approchée, les corrélations électroniques préalablement négligées dans le cadre de l'approximation de Hartree et celle de Hartree-Fock. Certaines approximations du potentiel d'échange-corrélation sont plus précises que d'autres et actuellement, plusieurs algorithmes sont disponibles, qui peuvent être utilisés selon la problématique et le matériau traité. Les approximations du potentiel d'échange-

corrélation les plus connues sont l'approximation de la densité locale LDA et celle du Gradient Généralisé GGA. Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation, est calculée en considérant le système traité sous forme d'un gaz d'électrons homogène, et donc d'une densité électronique uniforme. Tandis que la GGA, tient en compte de l'inhomogénéité des systèmes et donc de la variation spatiale de la densité électronique, mais le domaine d'application de la LDA et de la GGA reste restreint aux états fondamentaux.

II. 2 RESOLUTION DE L'EQUATION DU SCHRÖDINGER

Le problème d'un système de n électrons et N noyaux, peut être posé comme une équation du mouvement de toutes les particules du système. L'Hamiltonien non relativiste résulte uniquement des interactions : (électron- électron, électron-noyau, noyau-noyau) et des énergies cinétiques.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \nabla_I^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{1}{|R_I - R_J|} \dots\dots\dots(II.2)$$

m_e La masse de l'électron la charge e , la constante réduite de Planck h , et la permittivité du vide $4\pi\epsilon_0$, sont tous posés égaux à un.

Donc :
$$H = E_i + E_I + U_{ii} + U_{ij} + U_{IJ} \dots\dots\dots(II.3)$$

E_i est l'énergie cinétique des électrons, E_I est l'énergie cinétique des noyaux, U_{ii} est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, U_{ij} est l'énergie potentielle de répulsion entre deux électrons (i, j), U_{IJ} est l'énergie potentielle de répulsion entre deux noyaux (I, J). La résolution de l'équation (II.2) constitue un problème à N corps et reste impossible sans faire d'autres approximations.

II. 2.1 Approximation adiabatique (Born-Oppenheimer 1927)

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons (1836 fois pour l'hydrogène) [2]. Par conséquent, leurs vitesses sont plus faibles. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme invariables. Dans ce contexte, leur énergie cinétique E_I peut être négligée et leur énergie potentielle répulsive U_{IJ} devient une constante.

Ce découplage de la dynamique électronique et nucléaire est connu sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer. Le terme «

adiabatique \gg se rapporte au fait que les mouvements des noyaux sont considérés suffisamment lents pour ne pas induire de transitions électroniques ; par conséquent les deux sous-ensembles « électrons » et « noyaux » n'échangent pas d'énergie dans le cadre de cette approximation.

L'Hamiltonien de l'équation (II.2) devient :

$$H = E_i + U_{ii} + U_{ij} \dots \dots \dots (II.4)$$

Le problème de n électrons devient, ainsi, plus simple, mais reste impossible à résoudre. D'autres approximations sont nécessaires.

II. 2. 2 Approximation des électrons indépendants

II. 2.2. a) Approximation de Hartree (1928)

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants [3]. En tenant compte de cette approximation, le système à n électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélations et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. De ce fait, la fonction d'onde Ψ à n électrons devient un produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_i^n \psi_i(\vec{r}_i) \dots \dots \dots (II.5)$$

Dans ce modèle simplifié, on traite chaque électron individuellement : l'équation de Schrödinger à n électrons devient n équations de Schrödinger à un seul électron :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + U_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots (II.6)$$

$U_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$ est le potentiel d'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de

Coordonnées \vec{R}_i , $U_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction Coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j . Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ

auto-consistant SCF comme moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger; on détermine, en premier lieu, l'énergie totale E qui se compose de deux parties :

i) La première partie $E^{(1)}$ est due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système :

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^n E_{ii} \dots \dots \dots (II.7)$$

Avec :

$$E_{ii} = \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ext}(\vec{R}, \vec{r}_i) \right) \psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \dots \dots \dots (II.8)$$

ii) La deuxième partie $E^{(2)}$ de l'énergie totale inclut la contribution de deux électrons i et j (c'est l'énergie de Hartree) :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n J_{ij} \dots \dots \dots (II.9)$$

Avec J_{ij} appelé l'intégrale de Coulomb (fonction de la densité électronique) :

$$J_{ij} = \iint \frac{\rho_i(i) \rho_j(j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \dots \dots \dots (II.10)$$

$$\rho_i(i) = |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 \dots \dots \dots (II.11)$$

Le facteur de 1/2 est pris en compte dans l'équation II.9 pour éviter le double comptage de J_{ij} et J_{ji} .

Après avoir établi l'expression de l'énergie totale E, on la minimise par rapport aux variations des orbitales atomiques qui sont soumises aux n^2 conditions d'orthonormalisation des orbitales.

Les équations correspondantes est un ensemble d'équations de Schrödinger a un électron dans un potentiel effectif qui prend en compte l'interaction avec le champ électrostatique des autres électrons, comme proposa *Hartree* :

Pour résoudre ce système d'équations de Hartree, on procède par itérations successives. Par le biais des fonctions d'ondes individuelles on calculant le potentiel effectif U_{eff} . On réinjecte ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales qui nous donne un autre potentiel U_{eff} et ainsi de suite. On itère jusqu'à obtenir un potentiel *qui* est identique au potentiel de l'étape précédente. Dans l'approximation de

Hartree considère que les électrons étant sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli, d'où l'approximation de Hartree-Fock (1930)

II. 2.2. b) Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [4] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange qui est dû au principe d'exclusion de Pauli, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis l'échange de deux particules. Fock a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant le déterminant de Slater Le principe de Pauli est donc satisfait puisque les fonctions d'onde des deux électrons occupant le même état spin-orbite.

Afin de chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono électroniques (orthonormées) qui minimisent l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant sous la forme du déterminant de Slater et l'hamiltonien H des quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_X(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots (II.12)$$

Avec

$$U_X(\vec{r}) = -\int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \dots \dots \dots (II.13)$$

U_{ext} est le potentiel externe en r , U_H est le potentiel d'Hartree et U_X est le potentiel d'échange exprime par l'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde.

Donc, la différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange.

Pour la résolution de cette équation on procède de la manière suivante :

- i) Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels *et* que l'on introduit dans les équations mono électroniques.

ii) La résolution de ces équations fournit un nouveau jeu de fonctions mono électroniques d'où les termes et sont réévalués.

iii) On réitère ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono électroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas (critère de convergence stationnaire).

iv) Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale. L'énergie totale correspondante devient la somme de toutes ces quatre contributions énergétiques (cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange) :

$$E = E_{cin} + E_{ext} + E_H + E_x \dots\dots\dots(II.14)$$

La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie Hartree-Fock dans une base complète est appelés énergie de corrélation. Son estimation est un des enjeux majeurs des calculs ab initio. Ce dernier terme, qui apparait dans les systèmes plus complexes, peut être pris en compte grâce à l'approche de Khon-Sham dans le cadre de la Théorie de la DFT.

II. 3 FONDEMENTS DE LA THEORIE (DFT)

L'idée principale de la DFT est de décrire un système d'électrons en interaction à travers sa densité et non pas à travers la fonction d'onde de chaque électron. Dans la DFT, les états des *n* électrons du système sont déterminés en appliquant le principe variationnelle a une fonctionnelle (c.-à-d. Une fonction d'une autre fonction, la première étant l'énergie totale et la deuxième la densité électronique : Historiquement, ce sont Thomas [5] et Fermi [6] qui ont exprimé l'énergie en termes de densité 1928). La théorie de la DFT a été établie, en 1964 par deux théorèmes applicables pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article fondamentaux [7].

II. 3. 1 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

II. 3. 1. a) Enoncé du premier théorème

Pour tout système de *n* particules en interaction dans un potentiel externe $U_H=U$ est, a une constante additive près, une fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$

Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$$\begin{array}{ccc}
 U_{ext}(\vec{r}) \leftarrow \rho_0(\vec{r}) & & \\
 \downarrow & & \uparrow \\
 \psi_i(\vec{r}) \rightarrow \psi_0(\vec{r}) & &
 \end{array}$$

Afin de calculer l'énergie des états fondamentaux pour un potentiel externe donné, on doit utiliser le principe variationnelle sur lequel se base le deuxième théorème de HK :

II. 3. 1. b) Enonce du deuxième théorème

Il existe une fonctionnelle universelle $F_{HK} [\rho(r)]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ valide pour tout potentiel externe $U_{ext}(r)$. Pour chaque $U_{ext}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale E qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \dots \dots \dots (II.15)$$

Avec

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (II.16)$$

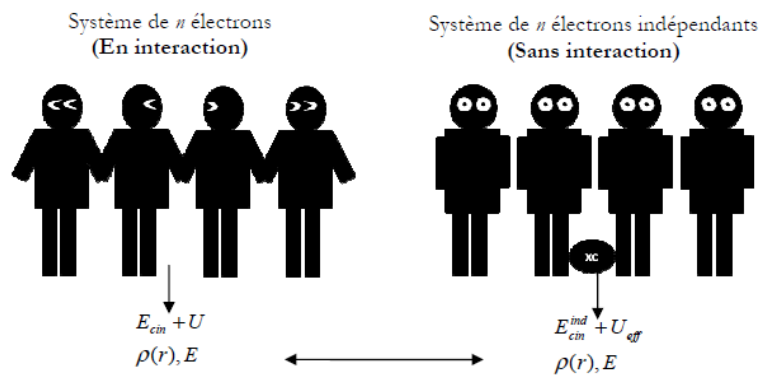
F_{HK} est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système a plusieurs électrons. En fait, il n'y a pas une formule explicite pour la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ et notamment ce sont les fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons $E_{cin}[\rho(r)]$ et du potentiel d'interaction electron-electron $E_{ee}[\rho(r)]$ qui sont inconnues.

NB : Le premier théorème constitue, juste, une déclaration de l'existence de la fonctionnelle E , sans donner aucune information concernant sa forme. Si cette fonctionnelle est connue (calculable), alors la densité électronique des états fondamentaux peut être obtenue en utilisant le second théorème. Nous sommes toujours loin d'une méthode pratique parce que l'évaluation exacte de $F_{HK}[\rho(r)]$ nous oblige à résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps. La question qui se pose est comment déterminer la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ de manière plus simple d'où l'approche de Kohn-Sham (1965).

II. 3. 2 Approche de Kohn-Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont considéré un système fictif de n électrons indépendants dont l'état fondamental est le déterminant de Slater et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

Kohn et Sham (KS) ont proposé de remplacer ce système d'électrons corrélés, par un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe effectif (voir figure II.1).



On calcule la fonctionnelle de l'énergie cinétique du système d'électrons indépendants, en considérant la même densité électronique qu'un système réel

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = \sum_i^n \sum_j^n |\psi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r}) \dots \dots \dots (II.17)$$

$$E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^n \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots (II.18)$$

Où ψ_i sont les orbitales de KS. Puisque n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel (défini par l'énergie de corrélation due à l'interaction coulombienne et l'énergie d'échange due au principe d'exclusion de Pauli), Kohn et Sham ont introduit le regroupement suivant dans la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn décrite par l'équation II.19 :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (II.19)$$

E_{XC} est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation (exchange-corrélation, XC) contenant l'échange et la corrélation électronique (les corrections à l'énergie cinétique). Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale du système devient, après avoir tenu compte du terme. Soit :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (II.20)$$

Soit

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + \int U_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (II.21)$$

Le deuxième terme de l'expression (II.21) correspond à la fonctionnelle du potentiel externe en r , et le troisième terme au potentiel d'Hartree définissant l'interaction entre l'électron en r et la densité moyenne du champ électronique.

NB : Le potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, ... Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle méthode du champ auto-consistant : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule *en boucle* les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable ou ces différentes valeurs n'évoluent presque plus (voir section II.3.3).

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham pour un système de n électrons indépendants dans un potentiel externe effectif :

$$E_{tot}^{KS} \rightarrow \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_{XC}(\vec{r}) \right) \left| \psi_i(\vec{r}) \right\rangle = E_i \left| \psi_i(\vec{r}) \right\rangle. \quad (i=1 \dots n) \dots \dots (II.22)$$

$$\text{Avec : } H_{KS} = E_{cin}^{ind} + \left(U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_{XC}(\vec{r}) \right) \dots \dots \dots (II.23)$$

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{eff}(\vec{r}) \dots \dots \dots (II.24)$$

Dans les équations (II.24), E_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale de ψ_i . Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues en respectant l'ortho-normalisation des fonctions d'onde :

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \dots \dots \dots (II.25)$$

II. 3. 3 Résolution des équations de Kohn-Sham (Auto-cohérence de la densité de charge)

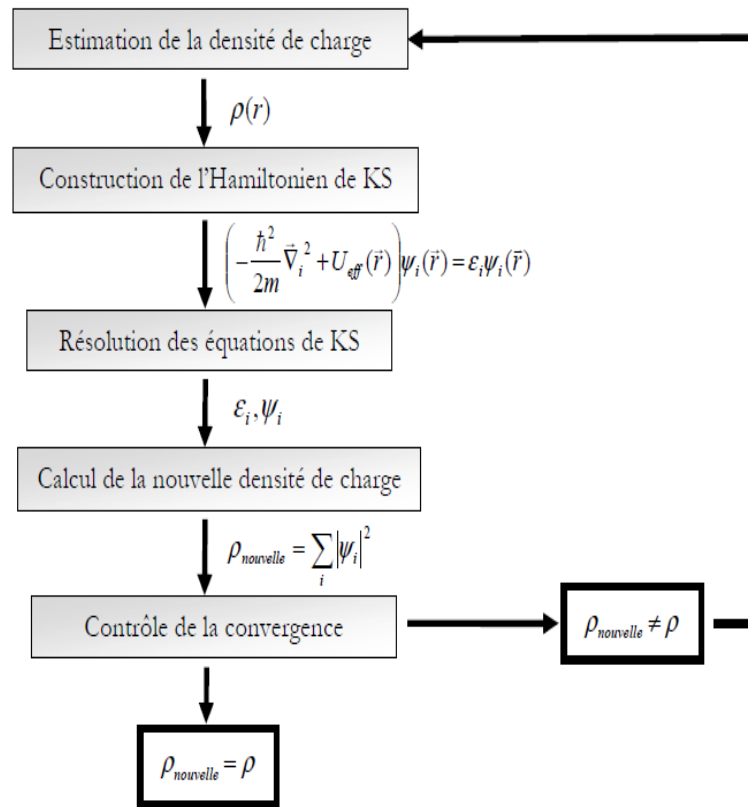
Dans l'approche de Kohn-Sham qui réduit le problème de n équations en simples équations d'électrons indépendants dites les équations de Kohn-Sham, mentionnée précédemment (équation II.24), le potentiel effectif U_{eff} dépend de la densité ρ qui dépend à son tour, des orbitales ψ_i qui seront recalculées : Le potentiel effectif U_{eff} est inséré dans l'équation de Schrödinger de n électrons indépendants pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham [8,9] :

$$U_{eff}(\vec{r}) \rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \dots \dots \dots (II.26)$$

Les solutions (les fonctions d'ondes $\psi_i(r)$) seront réinjectées dans l'équation II.28, pour calculer la nouvelle densité décrite sous forme d'une sommation des densités d'électrons indépendants.

$$\psi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \dots \dots \dots (II.27)$$

Mais, en fait la solution $\psi_i(r)$ ne peut être calculée avant que nous pouvons déterminer l'équation II.25 (contenant U_H et U_{XC} dans l'Hamiltonien H_{KS}). Une procédure d'itération sera donc nécessaire (voir Figure II. 2).



Une certaine densité ρ_0 est introduite au départ, et un premier Hamiltonien H_{KS1} est construit avec. Ainsi, le problème de valeur propre d'énergie (équation II.27) sera résolu et une nouvelle densité ρ_1 peut être dérivée de ψ_1 . Probablement cette dernière densité ρ_1 va différer de densité ρ_0 . Après ρ_1 sera réutilisé pour calculer H_{KS2} pour donner ρ_2 et ainsi de suite.

La procédure peut être mise en place de telle sorte que ces séries convergeront vers une densité finale ρ_f qui générera un H_{KSf} .

Nous avons maintenant une méthode pratique pour résoudre le problème électronique des états fondamentaux, si la densité électronique est donnée, toutes les propriétés d'un système peuvent être calculées via l'approche de Kohn-Sham. Ceci est devenu possible grâce au modèle des électrons indépendants. Cependant, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[r]$ v r demeure inconnue et ne peut être exprimée d'une façon exacte. Il est donc nécessaire d'aboutir à des approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA) pour évaluer ce terme.

II. 3. 4 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA, proposée pour la première fois par Khon et Sham (1965), consiste à supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale. On considère que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$. La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est donc l'intégrale simple d'une fonction de la densité en tout point de l'espace :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho) d^3 r \dots\dots\dots (II.28)$$

$\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ Est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$.

L'approximation locale LDA donne de bons résultats surtout dans le cas de systèmes covalents et les métaux simples pour lesquels la densité électronique varie lentement. Les propriétés fondamentales prédites par la LDA, notamment l'énergie totale du système étudié, s'accordent alors assez bien aux résultats expérimentaux [10, 11, 12, 13,14].

La LDA a été étendue afin de pouvoir traiter les systèmes à spin polarisé ; il s'agit de l'approximation de la densité Local a Spin polarise LSDA [15, 16,17]: Les inconvénients typiques de la LDA/LSDA résident dans la sous-estimation des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin. C'est pourquoi d'autres termes doivent être réintroduits dans l'expression d'échange et de corrélation.

C'est l'objet des méthodes dites GGA présentées dans la section suivante.

II. 3. 5 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Un système réel n'est pas homogène en densité électronique. Pour générer des fonctionnelles d'échange -corrélation plus précises, l'approximation du gradient généralisé GGA, consiste à considérer la densité d'électrons et son gradient. Grace à ce principe, la GGA peut fournir des résultats améliorés. De manière générale la fonctionnelle d'échange -corrélation est définie dans la GGA comme :

Globalement, les fonctionnelles GGA sont paramétrées de deux manières. La première manière purement empirique consiste à effectuer une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de systèmes (atomiques ou moléculaires). La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique. Il est possible de démontrer que l'énergie d'échange présente (lorsque la distance entre les deux électrons est très grande) une valeur limite : Cette limite dans le cas de l'échange LDA tend vers zero. Donc, il a été développé des fonctionnelles qui permettent de retrouver des limites correctes. Ceci constitue jusqu'à maintenant un sujet de débat. Perdew-Burke-Ernzerhof [17, 18, 19,20, 21] ont présenté une version améliorée de la GGA, sans éléments empiriques. Elle est caractérisée par la densité électronique locale et ses gradients du premier et du second ordre qui sont inclus dans son facteur d'amélioration par Perdew-Burke-Ernzerhof [21].

Bien que l'approximation GGA et ses différentes versions aient largement montré leur efficacité (liaisons moléculaires, magnétisme dans les métaux, cohésion, propriétés électroniques de surface de métaux et de semi-conducteurs, ...), elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Elles échouent toujours à déterminer les largeurs de bandes interdites. La sous-estimation du gap qui peut atteindre 50% par rapport aux datas expérimentaux [22]. Ceci provient du fait que la DFT ne traite pas les états excités. Autrement dit, les fonctionnelles de la LDA/GGA ne tiennent pas compte de la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation : Généralement, pour un potentiel indépendant des orbitales (c.-a-d. le même potentiel pour toutes les orbitales), l'énergie de la bande interdite calculée à partir des valeurs propres diffère de l'énergie de gap réelle (le potentiel d'ionisation I moins l'affinité électronique A) par un terme J dit discontinuité du potentiel d'échange-corrélation [22].

II.4 METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES + ORBITALES LOCALES A POTENTIEL TOTAL [FP-L/APW+L_o]

Le code que nous avons utilisé pour obtenir les résultats présentés dans cette thèse est le code Wien2k [23], qui utilise la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus Orbitales Locales a Potentiel Total FP-L/APW+lo), dédiée aux cristaux infinis et périodiques. Nous trouvons l'origine de la méthode dans les travaux de Slater décrite dans les références suivantes [24] Pour plus de clarté, nous présentons d'abord ici la méthode

des ondes planes augmentées APW, puis ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées LAPW et celle des ondes planes augmentées locales APW+lo.

II. 4. 1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) (Slater-1964)

L'idée de base des Ondes Planes Augmentées APW est que, loin des noyaux, les électrons sont plus en moins libres, et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. Inversement, à proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé.

La méthode APW consiste à séparer l'espace en deux régions :

- i) une région interne (muffintin) des sphères atomiques S de rayon R_{mt} qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas.
- ii) une autre région hors des sphères, appelée région interstitielle I [24].

A l'intérieure de la sphère S, une combinaison linéaire des harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$ est utilisée pour définir la fonction d'onde $\varphi_S(r)$:

$$\varphi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} u_l(r, E_l) Y_{lm}(r) \dots \dots \dots r \leq R_{mt} \dots \dots \dots \text{(II.29)}$$

A_{lm} sont des coefficients du développement en harmoniques sphériques et $u_l(r, E_l)$ est la solution radiale qui satisfait l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l , qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r u_l(r, E_l) = 0 \dots \dots \dots \text{(II.30)}$$

Dans laquelle $U(r)$ représente le potentiel.

Dans la région interstitielle (I), une onde plane est utilisée comme suit :

$$\varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \dots \dots \dots r \geq R_{mt} \dots \dots \dots \text{(II.31)}$$

Tel que Ω est le volume de la cellule unitaire (de la sphère), C_G est un coefficient du développement en ondes planes déterminé par le Principe variationnelle de Rayleigh- Ritz

[24]. La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure $R_{mt} K_{max}=6-9$, d'où R_{mt} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus large vecteur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin irréductible, \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque et \vec{r} est la position à l'intérieur des sphères (S).

On justifie l'utilisation de ces fonctions en notant que ces ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. On doit considérer que les ondes planes de la région interstitielle se raccordent avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères, assurant ainsi la continuité de φ et gradient φ sur la surface des sphères. Pour construire ceci, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients G_C des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

L'origine est prise au centre de la sphère.

La méthode des ondes planes augmentées présente quelques difficultés de calcul, notamment, les coefficients A_{lm} afin de surmonter ce problème plusieurs modifications sont apportées, notamment celle proposée par Andersen [25] connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

II. 4. 2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) (Andersen-1975)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW, un $u_l(r, E_l)$ est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie. En remplaçant les deux premiers termes du développement dans l'équation (II.29) pour l'énergie E_0 fixe, on obtient la définition de la méthode LAPW dans laquelle les fonctions de base :

$$\varphi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) \dots\dots\dots r \leq R_{mt} \dots\dots\dots (II.32)$$

$$\varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \dots\dots\dots r \geq R_{mt} \dots\dots\dots (II.31)$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont introduits et afin de les déterminer, il faut que la continuité soit assurée à la surface des sphères. L'expression générale est obtenue en généralisant à l'ensemble des énergies E_l de chaque atome au lieu d'une seule valeur fixe E_0 .

II. 4.3 Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées a potentiel total FP-LAPW telle qu'elle est implémentée dans le code wien2k.

Le potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons peut être traité suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère. Il est développé en harmoniques sphériques (dans chaque atome) et en séries de Fourier (dans les régions interstitielles) :

$$U(\vec{r}) = \sum_{lm} U_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) \text{ à l'intérieure de la sphère et } U(\vec{r}) = \sum_K U_K e^{i\vec{K}\vec{r}} \text{ a l'extérieure.....(II.32)}$$

Le potentiel a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques. L'introduction d'un potentiel de ce type donne à la méthode FP-LAPW ([Code Wien2k](#)) la caractéristique de dépendance angulaire dans tout l'espace.

II. 5 CONSIDERATIONS TECHNIQUES DU WIEN2k

II. 5. 1. Paramètre de coupure

C'est le plus important paramètre dans le code wien2k. Il détermine le nombre des fonctions de base (la taille des matrices) correspondant au deuxième terme de l'équation II-58. La convergence des calculs est bien contrôlée par ce paramètre qui représente le produit entre le plus petit rayon des sphères atomiques R_{mt} dans la maille unitaire et la grandeur du plus grand vecteur d'onde K note K_{max} du deuxième terme de l'équation II-58.

II. 5. 2. Echantillonnage de la zone de Brillouin :

A priori le nombre de vecteurs k appartenant à la ZB est très grand, car il correspond au nombre de mailles. Il en résulte que le nombre d'états propres de l'Hamiltonien est infiniment grand. Afin de réduire le calcul numérique de la densité électronique. Un solide doit être réduit en une super-cellule. Cette dernière sera transformée dans le réseau réciproque contenant la première ZB caractérisée par le vecteur

d'onde k . Par opérations de symétrie, la première zone de Brillouin sera réduite en une ZB irréductible (ZBI), qui sera échantillonnée en un certain nombre de points k . Donc, l'échantillonnage des points k consiste à diviser la ZBI en petits volumes pour effectuer numériquement l'intégration. Différentes méthodes ont été proposées pour effectuer l'intégration dans ZB comme les méthodes de Chadi et Cohen [26], de Joannopoulos et Cohen [27], d'Evarestov et Smirnov [28] ou celle de Monkhorst et Pack [29]. C'est cette dernière méthode que nous utilisons dans nos calculs. La méthode consiste à faire un échantillonnage dans les trois directions $k_1 \times k_2 \times k_3$ de l'espace de la ZB.

II. 6 CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre les notions de base de la DFT, à savoir les théorèmes d'Hohenberg et Khon et l'approche de Khon Sham, ainsi que les approximations LDA et GGA et leurs différentes version, qui peuvent être utilisées pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation. Puisqu'elle inclut la densité électronique locale, le gradient et le gradient du second ordre, la version PBE-GGA est fréquemment utilisée pour traiter les propriétés structurales des oxydes [22]. Raison pour laquelle nous projetons de l'utiliser dans notre calcul des propriétés électroniques et optiques de l'oxyde de tungstène WO_3 . La résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre les n équations de Khon-Sham correspondant à n électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif en utilisant la méthode du champ auto-consistant SCF.

La mixture entre la base des fonctions LAPW et APW+lo permet d'étudier les systèmes électroniques avec plus de précision. D'où notre choix de l'utiliser à travers le code Win2k.

REFERENCES

- [1] Schrodinger E, Quantisierung, *Ann. D. Physik* **79** (1926) 361-376
- [2] Born M, Oppenheimer J R, *Ann. d. Physik.* **84** (1927) 457-484
- [3] Hartree D R, *Proc. Camb. Phil. Soc* **24** (1928) 89-11
- [4] Fock V, *Z. Phys.* **61** (1930) 126-148.
- [5] Thomas L H, *Proc. Cambridge, Philos. Soc.* **23** (1927) 542.
- [6] Fermi E, *Z. Phys.* **48** (1928) 73.
- [7] Hohenberg P and Kohn W, *Phys. Rev.* **136** (1964) 864-871.
- [8] Sham L J and Khon W, *Phys. Rev.* **145** (1966) 561.
- [9] Sham L J and Schluter M, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 3883
- [10] Perdew J P and Levy M, *Phys. Rev Lett.* **51** (1983) 1884.
- [11] Perdew J P and Wang Y, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8800-8802.
- [12] Perdew J P and Zunger A, *Phys. Rev. B* **23** (1981) no. 10, 5048-5079.
- [13] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1396.
- [14] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865-3868.
- [15] Perdew J P, Burke K et Wang Y, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 16533-16539.
- [16] Perdew J P, Parr R G, Levy M, and Balduz J L, *Phys. Rev Lett.* **49** (1982) 1691.
- [17] Perdew J P. and Wang Y, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244-13249.
- [18] Beck A D, *J.Chem.Phys.* **84** (1986) 4524-4529.
- [19] Becke A D and Roussel M R, *Phys. Rev. A* **39** (1989) 3761.
- [20] Becke A D and Johnson E R, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 221101.

- [21] Becke A D, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
- [22] Souheyla Mamoun, thèse de doctorat, l'université de lorraine (Décembre 2013)
- [23] Blaha P, Schwarz K, Kvasnicka G D and Luitz J 2001 *WIEN2k* An Augmented
- [24] Slater J C, *Adv. Quantum Chemistry* **1** (1964) 35.
- [25] Andersen O K, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060.
- [26] Chadi D J and Cohen M L, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 5747.
- [27] Joannopoulos J D and Cohen M L, *J. Phys. C* **6** (1973) 1572.
- [28] Evarestov R. A. and Smirnov V P, *Phys. Status Solidi* **119** (1983) 9.
- [29] Monkhorst H. J. and Pack J D, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1. INTRODUCTION :

La détermination de la structure et la stabilité de n'importe quel matériau représente le point de départ pour avoir plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique et ceci dans le but d'arriver à une caractérisation détaillée (propriétés élastiques, électroniques, optiques, etc. ...). Pour un matériau réel, des informations structurales très précises sont obtenues par l'intermédiaire des expériences de diffraction de rayons X ou diffraction de neutrons. Plusieurs calculs ab-initio ont montré que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures peut être calculée avec précision par la méthode GGA. Il est possible de déterminer l'énergie de l'état fondamental (ou la structure la plus stable) par le calcul de l'énergie totale pour différentes structures possibles. Aussi la compréhension du comportement des solides à hautes pression exige la rationalisation comment et pourquoi la matière se comprime sous contrainte extérieure. Il est clair que la compressibilité macroscopique d'un cristal est déterminée par ces liaisons chimiques et ces électrons de valence, et ainsi il a été prouvé qu'il existe une corrélation systématique et quantitative, en termes de chimie quantique, entre le calcul des propriétés électroniques, thermiques et optiques [1].

Ces dernières années, il est devenu possible de calculer, avec une grande précision, l'énergie totale d'un solide en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA et ceci va nous permettre de déterminer la structure ou bien la phase la plus stable ainsi que de trouver les transitions de phases possibles. Dans le but de déterminer la structure cristalline, la première tâche consiste à déterminer les propriétés d'équilibre, par exemple : la constante du réseau, le module de compressibilité.

Avant d'exposer les résultats de calcul, voici un aperçu sur le déroulement du code WIEN2k

III.2. INITIALISATION DE CALCUL

Le diagramme Figure III-1 illustre le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k C'est l'étape première de calcul, elle consiste à exécuter une série de sous programmes qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant au matériau étudié dans *cas.struct*. On effectue l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

III.2.1 NN

Le NN est un sous-programme qui détermine les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée, et la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel du fichier de structure *cas.struct*. Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé *cas.outputnn*.

III.2.2 SGROUP

Le SGROUP détermine le groupe spatial de la structure définie précédemment, et rend en sortie le fichier *cas.struct-sgroup*.

III.2.3 SYMMETRY

C'est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir du fichier *cas.struct* (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine les matrices de rotation correspondantes.

III.2.4 LSTART

Le LSTAR produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande. De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry [2].

III.2.5 KGEN

C'est un programme qui génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.).

III.2.6 DSTART

Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Un cycle self consistant est alors répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

III.3 DETAIL DE CALCUL

III.3.1 Calcul auto-cohérent (SCF)

La deuxième étape est le calcul SCF. Cette étape est constituée des sous programmes sous forme cyclique (Figure III.1).

III.3.2 LAPW0 (POTENTIELS)

LAPW0 est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} ; il utilise la densité d'électrons totale comme donnée d'entrée et divise l'espace en une sphère MT et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille [3].

III.3.3 LAPW1 (BANDES)

C'est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.

III.3.4 LAPW2 (RHO)

LAPW2 (RHO) calcule l'énergie de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT exprimée en harmoniques sphériques et dans la région interstitielle exprimée en série de Fourier.

III.3.5 LCORE

Il calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [2].

III.3.6 MIXER

C'est un sous-programme dans lequel Les densités électroniques du cœur, du semi-cœur et des états de valence sont combinées pour donner la nouvelle densité totale [2] cette dernière sera utilisée à l'itération suivante.

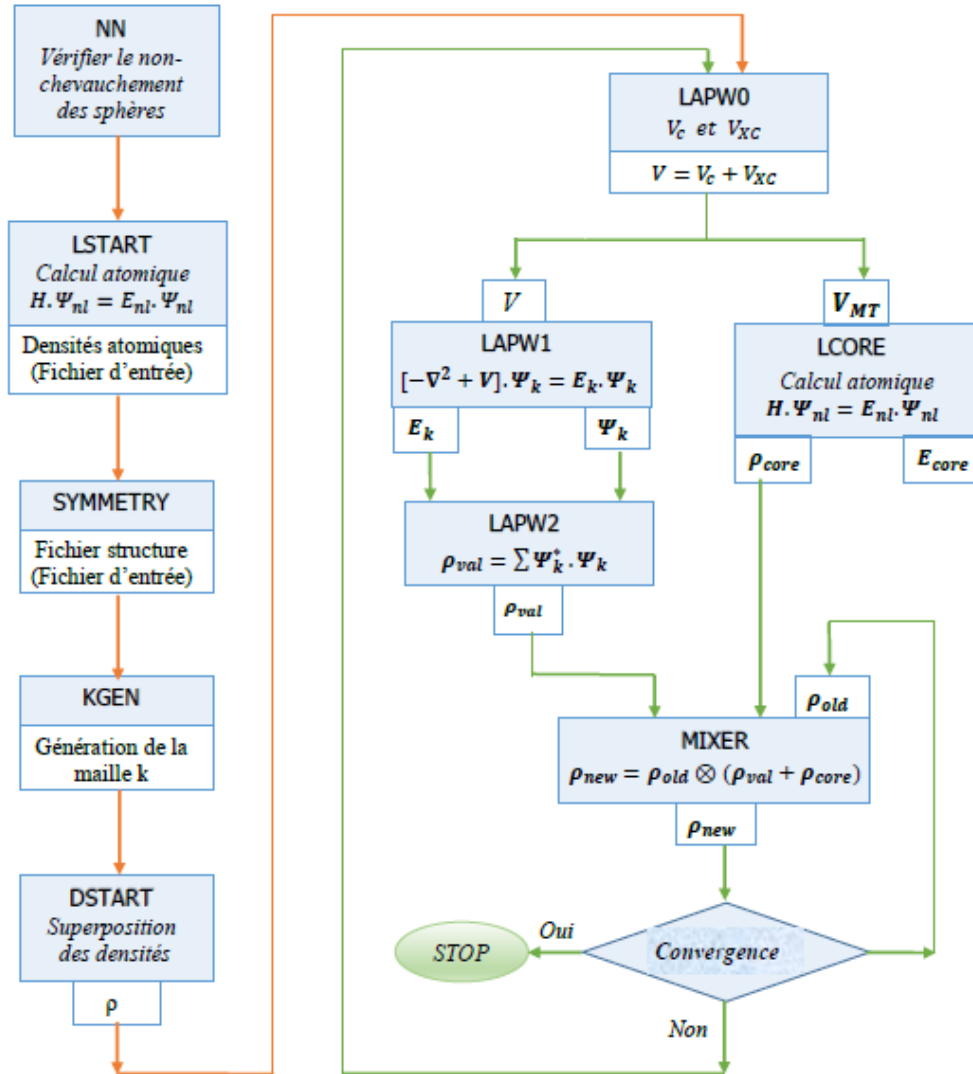


Figure III-1 : Schéma étapes de programmes du Wien2k

Les calculs qui seront exposés dans la suite de ce manuscrit sont élaborés avec la méthode FP-LAPW [4] basée sur la théorie de la DFT [3,4] implémentée dans le code Wien2k [5]. Pour obtenir les propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation est traité à la fois avec l'approximation de gradient généralisé (GGA) sous la forme proposée par Perdew et al (PBE) [5] et l'approximation de la densité locale (LDA). Pour les propriétés électroniques en plus de l'approximation GGA-PBE et LDA, nous

avons également utilisé l'approximation Tran et Blaha [6] notée TB-mBJ (modified Becke-Johnson). L'approximation TB-mBJ a fourni une meilleure estimation du gap énergétique comparé aux résultats expérimentaux [6]. Les calculs sont effectués aussi avec la correction spin-orbite potentiel en utilisant la version de DFT+U.

La méthode FP-LAPW décrit les orbitales de Kohn-Sham par deux formes distinctes suivant la zone considérée ; une forme proche des orbitales atomiques à l'intérieur des sphères atomiques non chevauchantes (sphères de muffin-tin) et par des ondes planes dans la région interstitielle. Pour notre calcul, la base des fonctions d'onde est étendue à la valeur maximale $l_{max} = 10$, la convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre $R_{MT} \cdot K_{max} = 7,0$, où K_{max} est le module maximale de vecteurs réciproque dans la première zone de Brillouin et R_{MT} est le plus petit rayon de muffin-tin (MT). Les rayons MT ont été sélectionnés 1.95 et 1.55 unité atomique (u.a) pour le tungstène W et l'oxygène O respectivement. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 1000k-points pour calculer les propriétés structurales, et 2000 k-point, pour les calculs des propriétés électroniques et optiques. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à la convergence de l'énergie pour une valeur inférieure ou égale à $10^{-5} Ry$.

III.4 PROPRIETES STRUCTURALES DE WO₃ CUBIQUE :

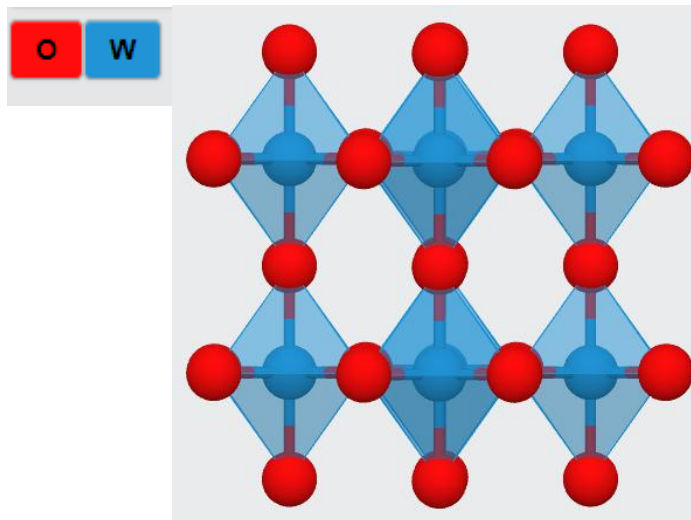


Figure III.2 : La structure cubique de WO₃

Dans ce qui suit, nous allons étudier la structure cristalline et la structure électronique du matériau WO₃. Nous allons exposer l'étude théorique qui comporte plusieurs étapes, on

passera par l'optimisation des paramètres de la cellule unitaire et on finira par le calcul de la structure de bande électronique et la densité des états.

III.4.1 OPTIMISATION DE LA STRUCTURE :

Le calcul des propriétés structurales a été initialisé par le calcul de l'énergie totale E en fonction du volume de la maille élémentaire V autour du volume à l'équilibre V_0 , les résultats obtenus ont été ajustés selon l'équation d'état de Murnaghan [7], pour évaluer la constante de réseau à l'équilibre a , le volume de maille élémentaire à l'équilibre V_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , et de l'énergie totale E_0 à l'équilibre.

Cette structure n'a pas été observée expérimentalement. Nous l'avons tout de même inclut théoriquement pour avoir une référence à laquelle nous pouvons comparer la structure monoclinique dite pseudo-cubique.

On a considéré la structure cubique simple de Groupe d'espace $P/m-3m$ (221). L'atome W occupe le site $(0, 0, 0)$ alors que O occupe le site $(0.5, 0, 0)$.

La figure IV.3 présente la variation de l'énergie totale en fonction de volume de la maille élémentaire. Selon l'équation de Birch-Murnaghan le volume optimisé correspond à ($a=3.786 \text{ \AA}$) proche de la valeur expérimentale $a=3.74 \text{ \AA}$ [8]. Ce paramètre de maille est utilisé dans le calcul SCF pour déterminer les propriétés électroniques et optiques.

L'étude théorique et expérimentale du matériau WO_3 [9] n'a pas exclu la possibilité de l'existence d'une phase cubique $P/m-3m$

Pour en savoir plus, on a fait le calcul de l'énergie totale pour la phase $P/m-3m$. La figure suivante montre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour, WO_3 .

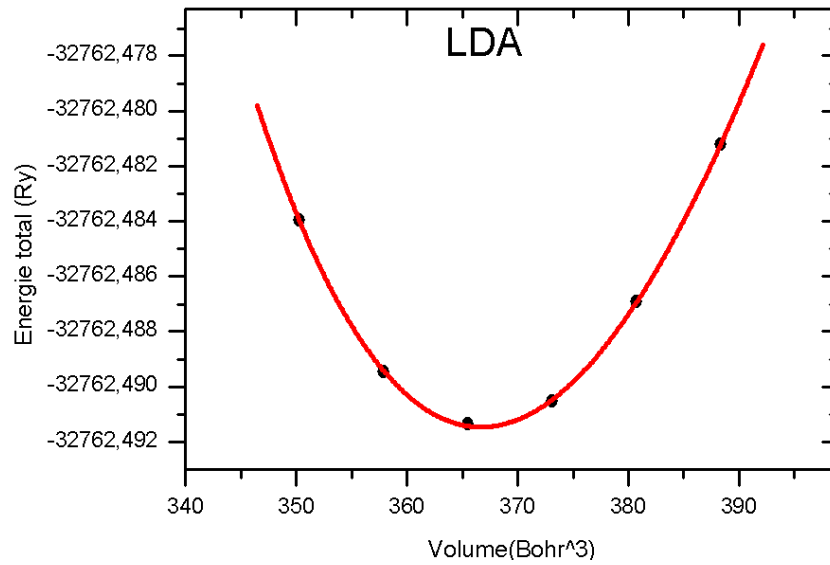
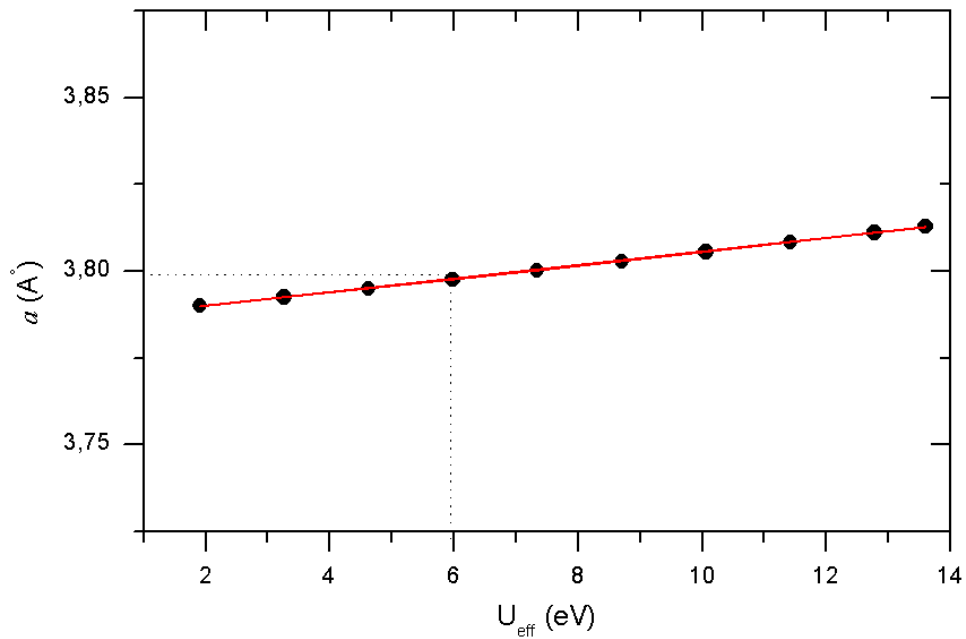


Figure III.3 : La variation de l'énergie fondamentale en fonction du volume unitaire pour LDA



$$a(\text{Å}) = 3.786 + 1.95 \times 10^{-3} U_{eff}(\text{eV})$$

Figure III.4 : La variation du paramètre de réseau en fonction du potentiel U

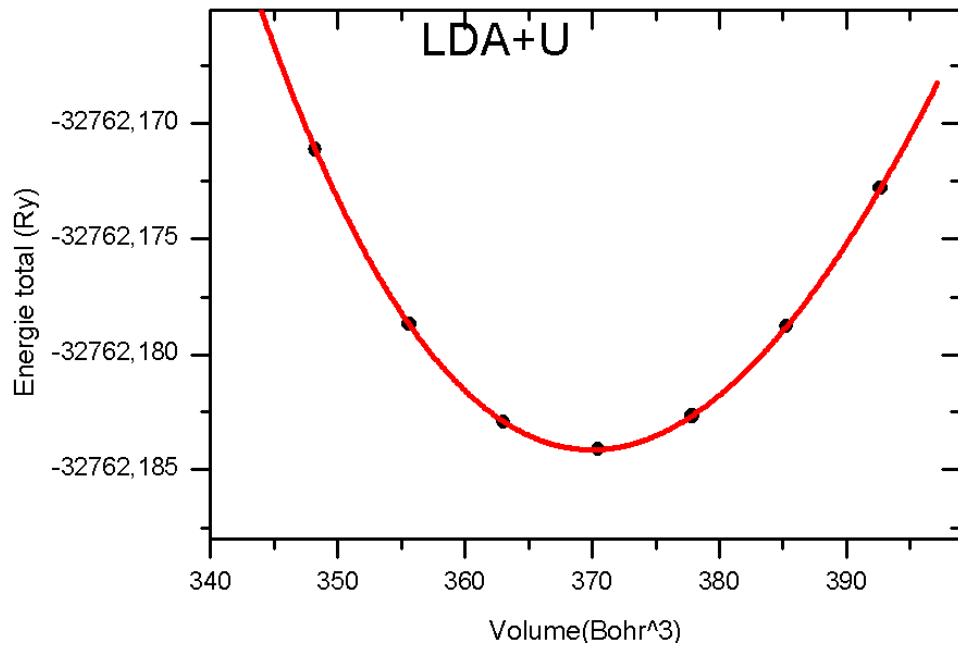


Figure III.5 : La variation de l'énergie fondamentale en fonction du volume unitaire pour LDA+U

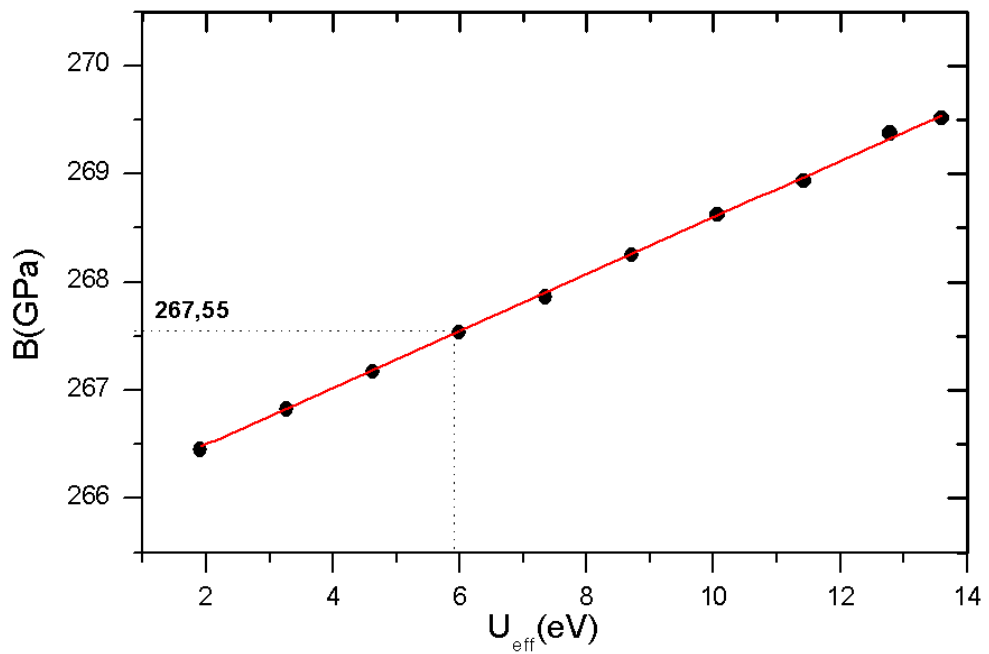


Figure III.6 : La variation du module de compressibilité en fonction de U

CHAPITRE III :

Les figures IV.3 et IV.5 représentent, la variation de l'énergie totale en fonction du volume unitaire en utilisant les approximations GGA, LDA et LDA+U.

Les résultats obtenus par GGA, LDA et LDA+U concernant l'énergie de l'état fondamental sont groupés dans le Tableau III.1

Paramètre de maille a_0 (en Å), module de compression B (en GPa), sa dérivée B' , énergie totale (en Ry) de WO_3 .								
		Method.	a_0 (Å)	U(eV)	B(GPa)	B'	E_0 (Ry)	
WO_3	Nos résultats	GGA	3.83	/	234.7027	4.4256	32784.004025	
		LDA	3.78	/	263.8453	4.5185	32762.496620	
		LDA+U	3.786	0.6	267.55	4.6744	32762.085198	
	Autres résultats	GGA+U	(LDA)					
		3.863	3.74 ^(a)					
			3.855 ^(b)					
		(GGA)	3.70 ^(a)					
		^(a) Ref. [10]		^(b) Ref. [11]				

Tableau III.1 : Les résultats obtenus par GGA, LDA et LDA+U concernant l'énergie de l'état fondamental

Après avoir déterminé les paramètres : le paramètre du réseau et le module de compressibilité

III.4.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES :

III.4.2.1 CALCUL DE LA STRUCTURE DE BANDES :

Dans la structure cristalline, la théorie des états électroniques permet toujours de bien comprendre les propriétés physico-chimiques des matériaux. L'étude des matériaux dépend principalement du comportement des électrons et de leurs distributions sur les différents niveaux d'énergie, i-e, la densité électronique qui représente un paramètre fondamental pour caractériser le matériau.

Les propriétés électroniques des matériaux sont liées à leurs structures électroniques, c'est-à-dire à la distribution des électrons dans les sous-couches *s*, *p*, *d* et *f* selon le matériau étudié, de part et d'autre du niveau de Fermi E_F .

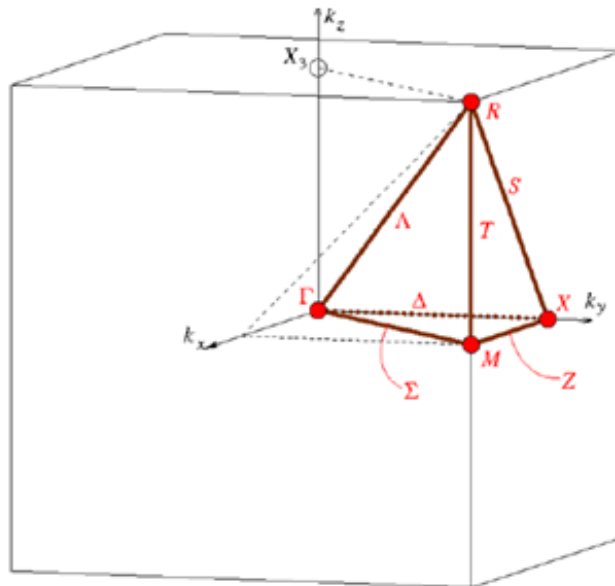


Figure III.7 : La première zone de Brillouin du groupe 221

La prédiction de la largeur de la zone interdite des solides a un intérêt majeur dans la simulation des solides. Récemment, Mori-Sanchez et al. [13] ont lié l'erreur dans la prédiction du gap avec différentes fonctionnelles au comportement des matériaux ayant des états localisés. Ils ont trouvé que la dureté est la moitié de l'énergie du gap.

La variation du gap en fonction de la pression est représentée sur les figures suivantes :

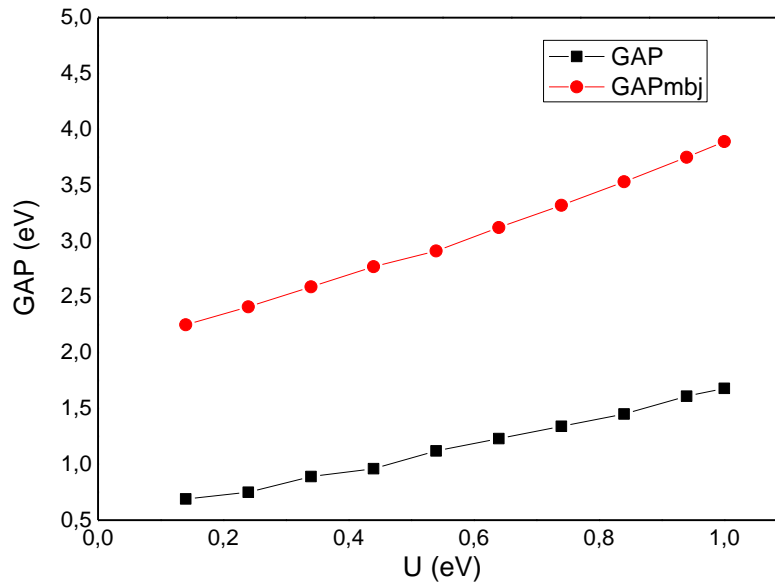


Figure III.8 : La variation du gap en fonction de U

La structure de bande du matériau WO_3 (Figure III-9 et 10) un gap indirect. La valeur pour ce gap avec différentes approximations sont données dans le tableau suivant :

		GGA	LDA	LDA+U	m-BJ+U	m-BJ
WO_3	Nos résul.	1.66	0.69	1.21	2.86	2.1
	Résultat théo.	1.361	1.112			

Tableau III.2 : les valeurs du gap en eV par différentes approximations de WO_3

On remarque pour notre matériau que le maximum et le minimum de la bande de valence est au point **M** et gamma **Γ** respectivement de la zone de Brillouin.

Il est connu que la LDA et la GGA sous-estiment la valeur du gap indirect et que la m-BJ donne de meilleures valeurs pour le gap. Les valeurs calculées indiquent que notre matériau est un semi-conducteur avec une large bande interdite.

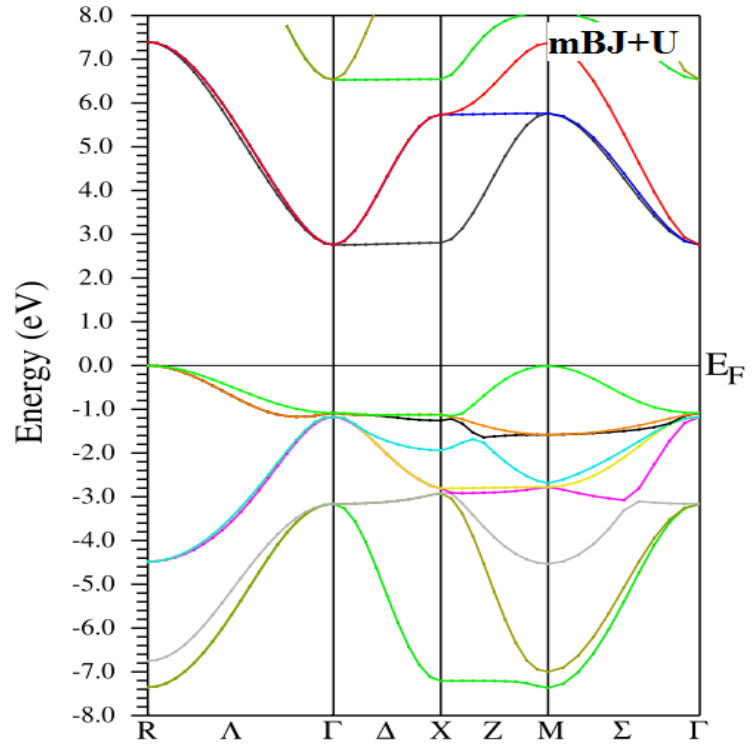
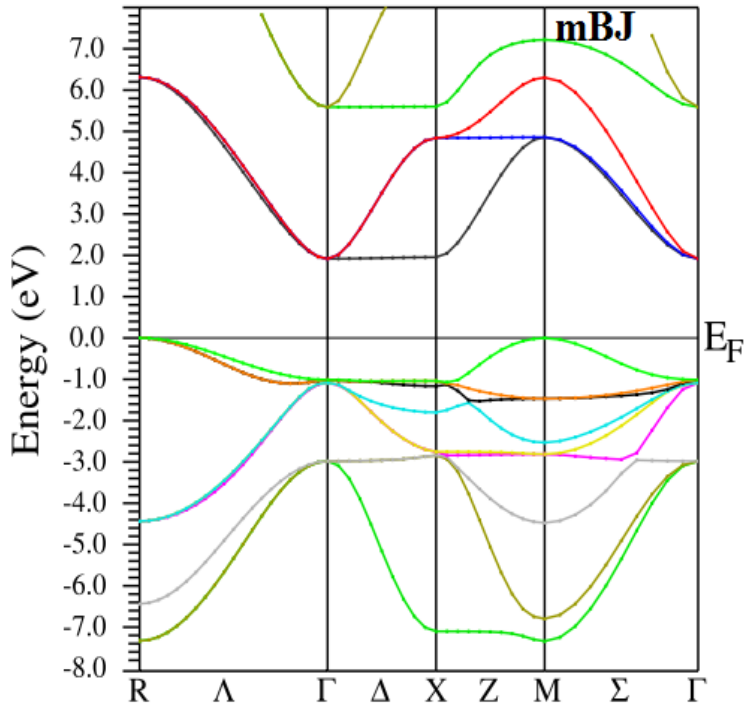


Figure III.9 : Structure de bande

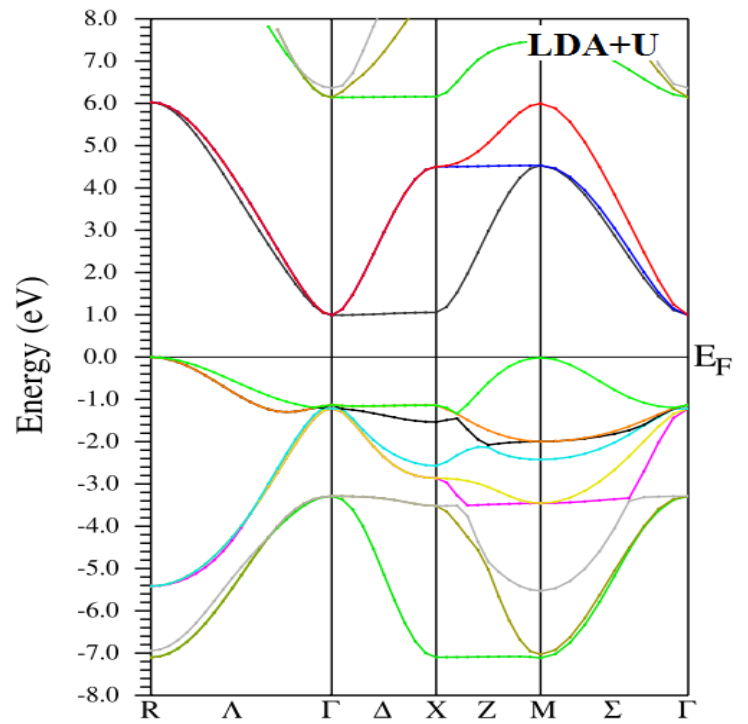
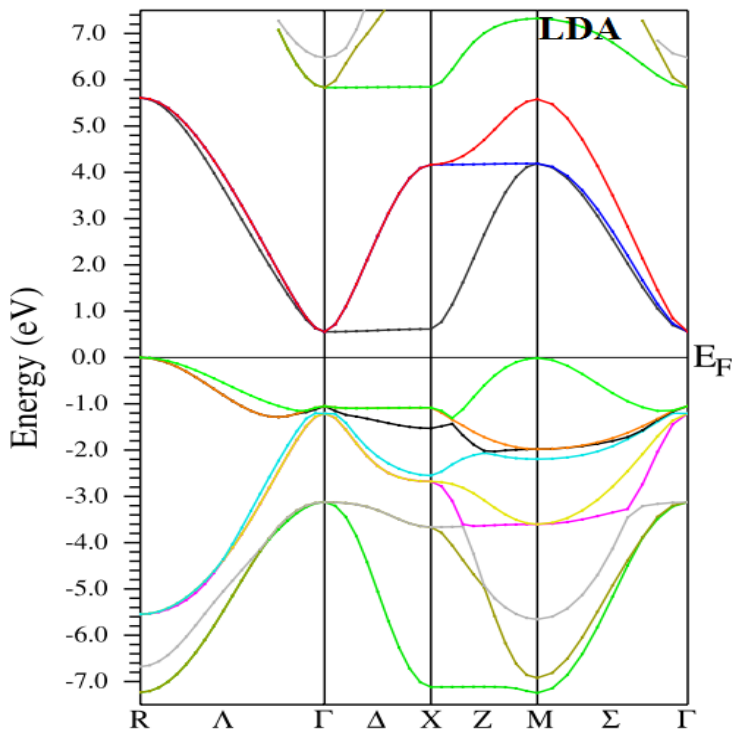


Figure III.10 : Structure de bande

D'après l'étude faite, on a remarqué que les gaps ont une variation quadratique en fonction de la pression, pour les deux matériaux.

III.4.2 CALCUL DE LA DENSITE DES ETATS :

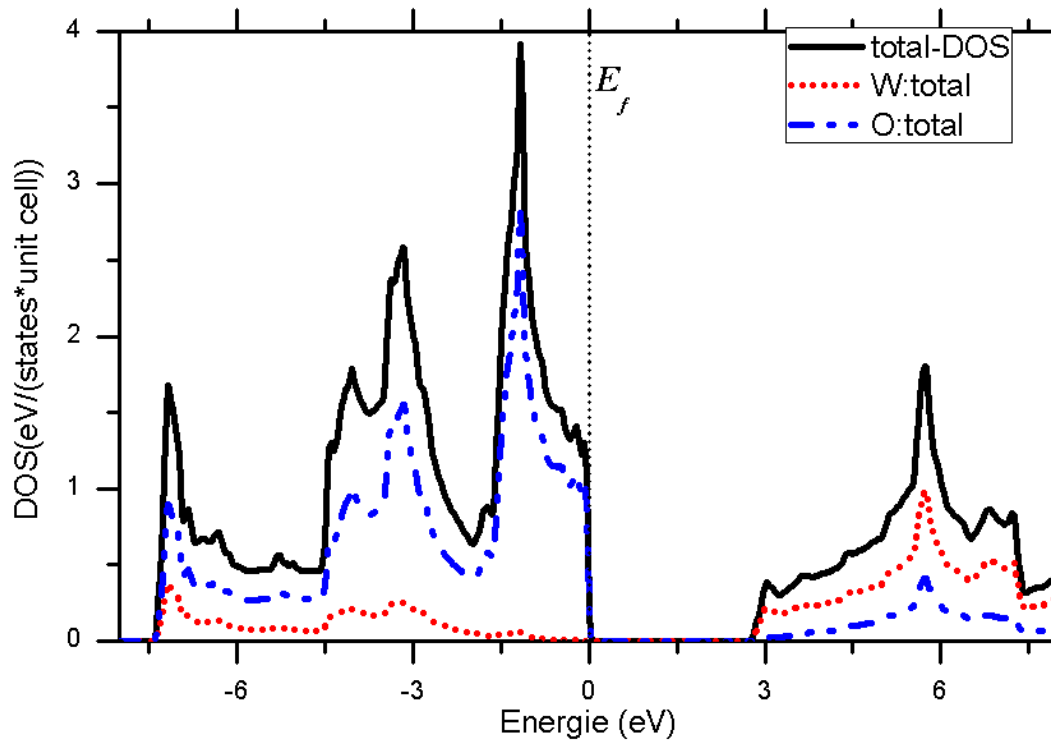


Figure III.11 : La densité des états

On remarque qu'au-dessous du niveau de Fermi, la contribution de l'oxygène est plus importante que celle du tungstène.

Par contre, au-dessus du niveau de Fermi, la contribution de W est plus importante que celle de O.

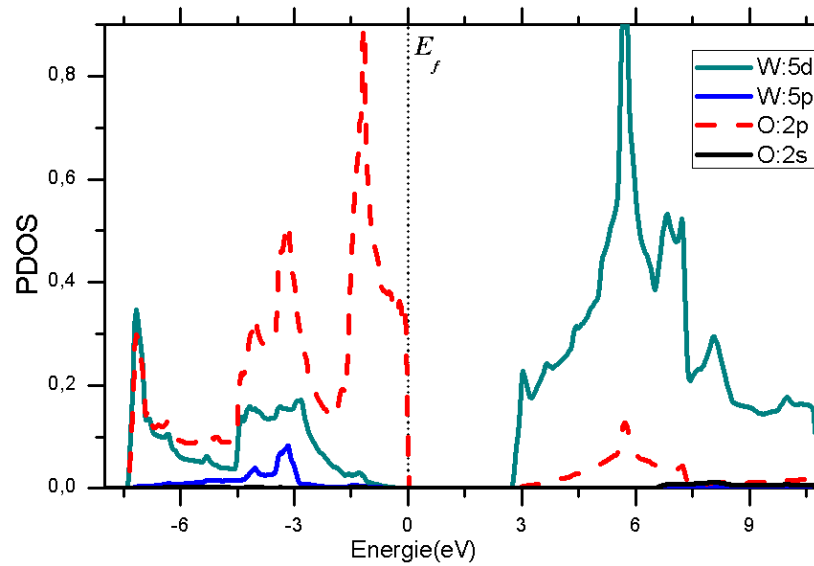


Figure III.12 : La densité des états

On observe aussi qu'au-dessous du niveau de fermi, la contribution de W :5d est plus forte que celle de W :5p et que la contribution de l'orbitale O :2p est plus forte que celle de W :5d . Alors qu'au-dessus du niveau E_F la contribution de W: 5d est plus forte que celle de O: 2p avec une très faible contribution de W: 5p

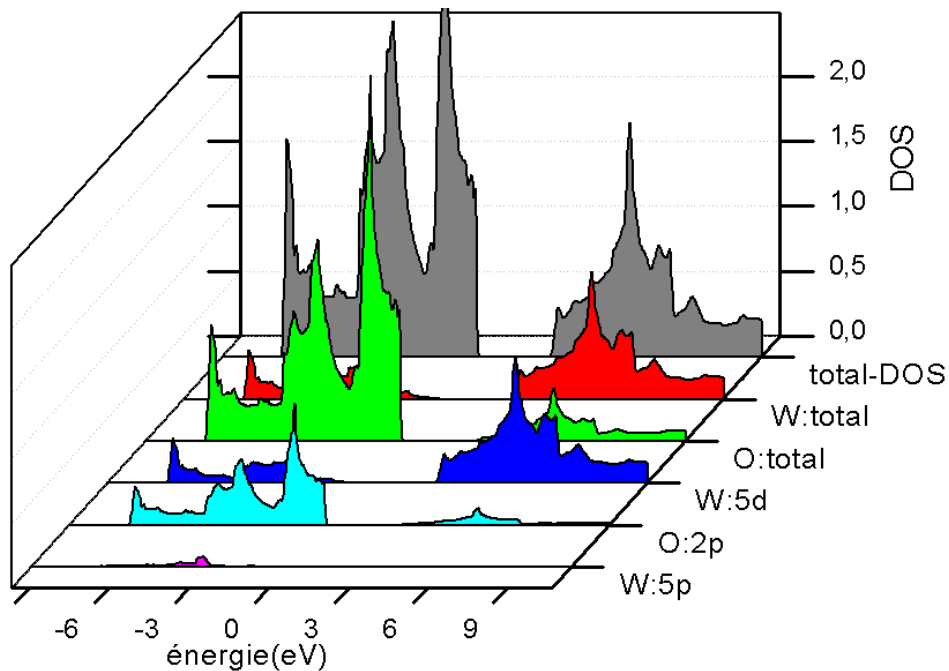


Figure III.13 : La densité des états

III.5 PROPRIETES OPTIQUES :

Dans cette section, nous présentons la fonction diélectrique, l'indice de réfraction du WO_3 . La réponse d'un milieu donné à un champ électrique est décrite par la constante diélectrique (permittivité électrique).

La réponse d'un système à une onde électromagnétique plane peut être décrite par l'indice de réfraction complexe :

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de $\epsilon(\omega)$ correspond à l'indice normal du cristal dans une région de transparence, tandis que la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ correspond à une absorption optique du cristal (k est appelé le coefficient d'absorption ou coefficient d'extinction).

III.5.1 LA FONCTION DIELECTRIQUE :

La fonction diélectrique décrit la réponse optique du milieu à toutes les énergies de photons :

$$E = h\nu \dots\dots\dots(III.1)$$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \dots\dots\dots(III.2)$$

La partie imaginaire ϵ_2 traduit l'absorption du matériau et elle est directement liée à la structure de bande électronique du matériau, tandis que la partie réelle ϵ_1 est liée à la polarisation du milieu.

Le gap optique obtenu à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est de 1,73 eV proche de l'écart obtenu dans la structure de bandes ; la bande interdite de ce matériau est de 1,73 eV, ce qui devrait bien fonctionner dans la région visible (vers le vert), et pourrait convenir aux applications pour des dispositifs optoélectroniques.

La polarisabilité électronique d'un matériau est comprise à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est très importante à la fréquence zéro. La valeur moyenne de la constante diélectrique à la fréquence zéro $\epsilon_1(0)$ est de 6.15. Ces résultats indiquent clairement l'isotropie dans les propriétés optiques de WO_3

À partir de la limite de fréquence zéro, ils commencent à augmenter et atteignent la valeur maximale de 10 à 2,70 eV.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ est représentée sur la figure III.14. Une large gamme de régions d'absorption est observée avec six pics principaux (1.7 eV, 3.2 eV, 4.5 eV, 4.7 eV, 5.4 eV, 10.5 eV) avec les deux approximations seulement pour ceux calculé par LDA sont importants que ceux calculés par LDA+U. L'origine de ces pics est due aux transitions électroniques des états 2p-O à 5d-W, et les états 2s-O à 5p-W.

Comme le matériau a une bande interdite d'une valeur de 1.73 eV avec LDA+U et 1.66 eV avec LDA et indirecte, il pourrait être efficace pour des applications optoélectroniques visibles.

On note en outre que la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique devient négative dans les énergies (5-6.2 eV pour les deux approximations ; 10-12.5 eV pour LDA (l'onde électromagnétique est amortie et peut être expliqué par la forte absorption dans ces même régions figure (III.15).

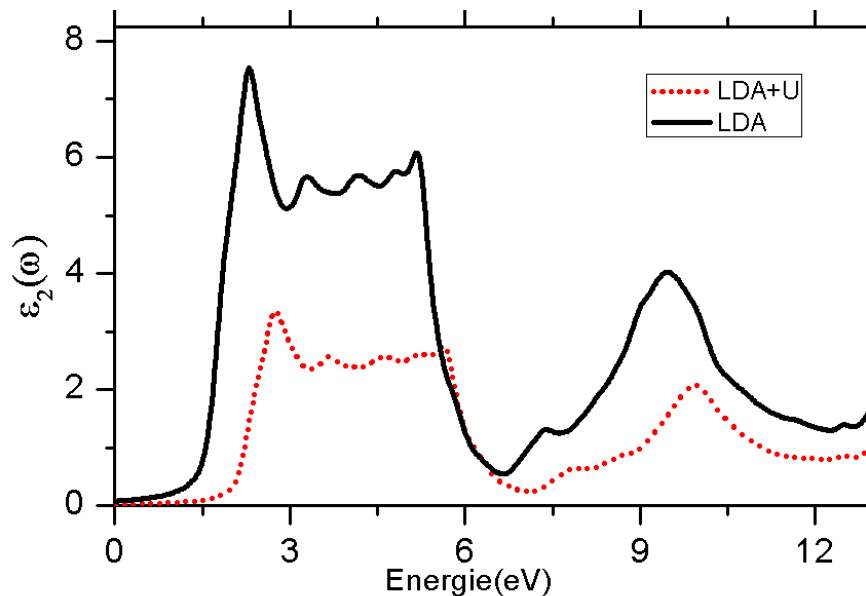


Figure III.14 : la partie imaginaire de la fonction diélectrique

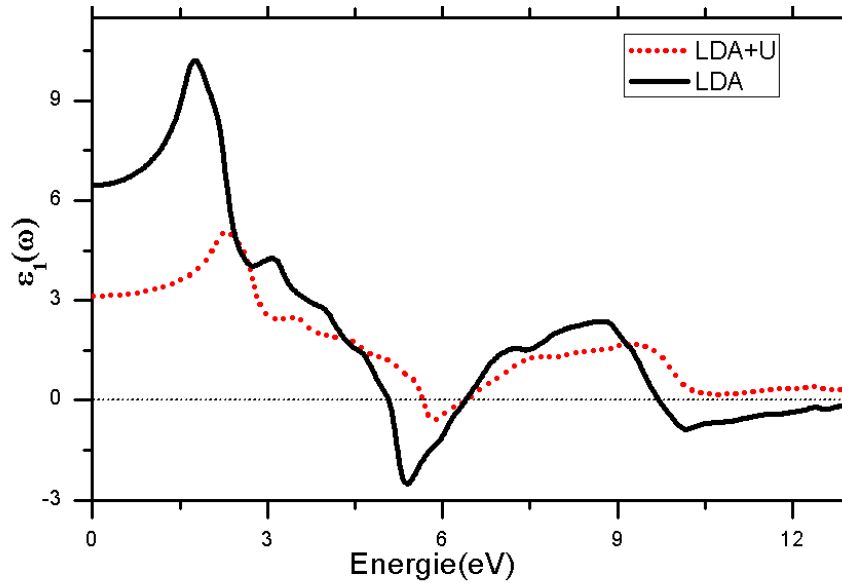


Figure III.15 : la partie réelle de la fonction diélectrique

III.5.2 INDICES DE REFRACTION $n(\omega)$:

Les effets intrinsèques correspondent à l'interaction lumière matière qui est contenu dans la fonction diélectrique ou l'indice complexe qui est donnée par l'expression suivante

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$

Le coefficient d'extinction (ω) caractérise l'intensité de l'interaction dans un phénomène de diffusion. Les quantités $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ sont liées à l'indice de réfraction $n(\omega)$ par la relation :

$$n(\omega) = 1 \sqrt{2} / [\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} + \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad \text{III-10}$$

La Figure (III.16) représente l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour les matériaux WO_3 . $n(\omega)$ à une valeur maximale d'environ 2.54 pour LDA et 1.77 pour LDA+U. Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ de $n(\omega)$ est donnée par la limite inférieure de $n(\omega)$.

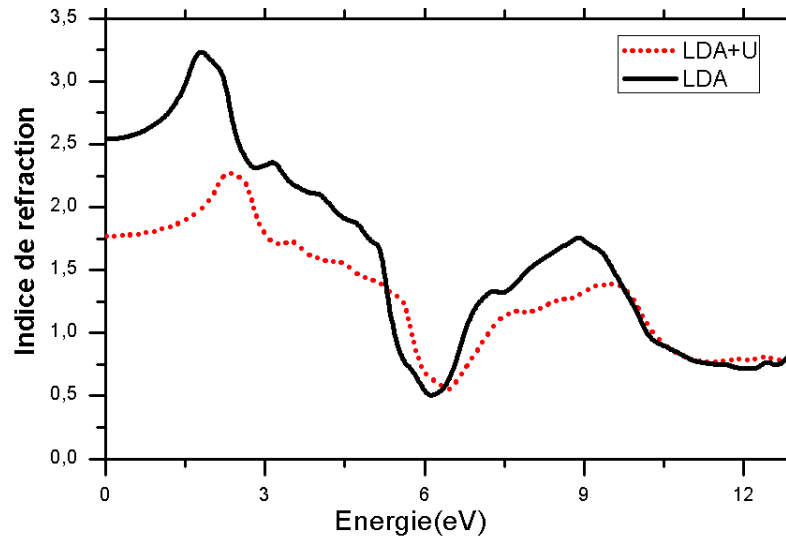


Figure III.16 : indice de réfraction

III.6 PROPRIETES STRUCTURALES DE WO_3 :

III.6.1 OPTIMISATION DE LA STRUCTURE :

Le calcul des propriétés structurales a été initialisé par le calcul de l'énergie totale E , en fonction du volume de la maille élémentaire V autour du volume à l'équilibre V_0 ; puis autour du paramètre c/a . Les résultats obtenus ont été ajustés selon l'équation d'état de Murnaghan pour évaluer les constantes de réseau à l'équilibre a et c , le volume de maille élémentaire à l'équilibre V_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , l'énergie totale E_0 à l'équilibre et les paramètres a et c .

La structure hexagonale a été obtenue par B. Gérard and Co. en 1979 [2]. Elle a été réalisée par déshydratation d'un hydrate de tungstène ($WO_3 \cdot 13H_2O$) obtenu au préalable par traitement hydrothermal à partir d'une suspension aqueuse d'un gel d'acide tungstique [11], et conduit ces auteurs à proposer une structure hexagonale WO_3 réelle avec le groupe de symétrie $P6/mmm$ (191). L'atome W occupe le site (0, 0.5, 0) alors que O1 occupe le site (0.213928, 0.427856, 0) et O2 le site (0.5, 0.5, 0.5)

Les figures III.17 et III.18 présentent la variation de l'énergie totale en fonction de volume de la maille élémentaire et en fonction du paramètre c/a respectivement. Selon l'équation de Birch-Murnaghan le volume optimisé correspond aux paramètres du réseau (7.557, 3.887) pour GGA et (7.457, 3.837) pour LDA proche des valeurs expérimentales

($a=7.298$, $c=4.126$ [7]). Ces paramètres de maille sont utilisés dans le calcul SCF pour déterminer les propriétés électroniques et optiques.

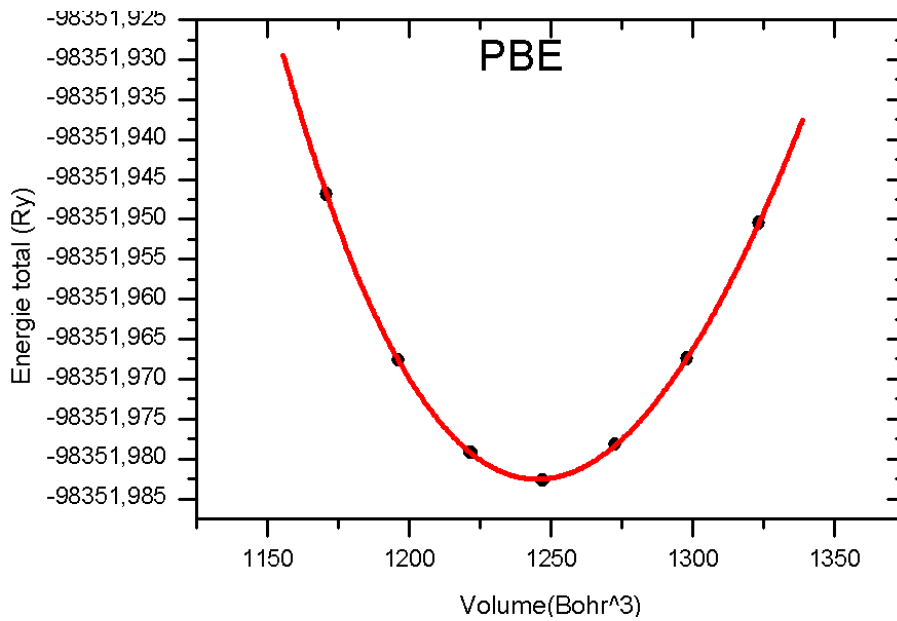


Figure III.17 : la variation de l'énergie fondamentale en fonction du volume unitaire pour LDA

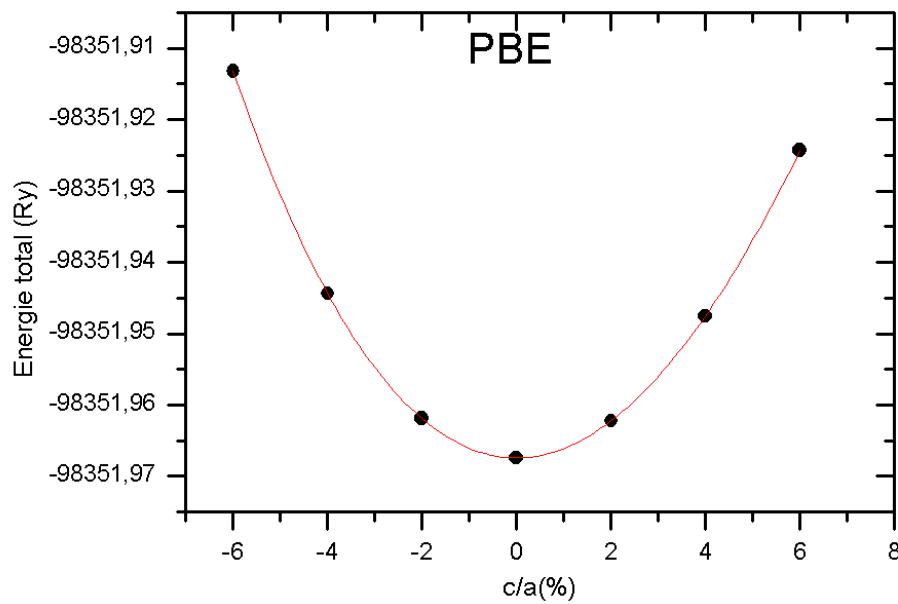


Figure III.18 : la variation de l'énergie fondamentale en fonction du paramètre c/a pour LDA

CHAPITRE III :

Les résultats obtenus par GGA et LDA concernant l'énergie de l'état fondamental sont groupés dans le Tableau suivant.

Paramètre de maille a_0 et c_0 (en Å), module de compression B (en GPa), sa dérivée B' , énergie totale (en Ry) du WO_3 hexagonal.							
		Method	a_0 (Å)	c_0 (Å)	B(GPa)	B'	E_0 (Ry)
WO_3 Hexagonal	Nos résultats	.					
		PBE	7.557	3.887	213.9112	4.7140	98351.982559
		LDA	7.457	3.837	238.4486	4.5074	98287.455847
	Résultats expérimentales		7.298 ^(a)	4.126 ^(a)			
	Autres résultats		7.496 ^(b)	3.856 ^(b)			
			^(a) Ref. [10]		^(b) Ref. [11]		

Tableau III.1 : Les résultats obtenus par BPE, LDA et LDA+U concernant l'énergie de l'état fondamental

Après avoir déterminé les paramètres du réseau et le module de compressibilité on calcule les propriétés électroniques de WO_3 hexagonale.

III.6.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES :

III.6.2.1 CALCUL DE LA STRUCTURE DE BANDES :

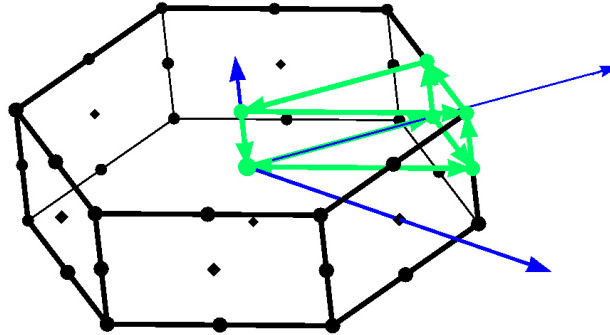


Figure III.19 : La première zone de Brillouin du groupe 191

La structure de bande du matériau WO_3 (Figure 4-6 et 4-7) un gap indirect. La valeur pour ce gap avec différentes approximations sont données dans le tableau suivant :

		PBE	LDA	PBE mbj	LDA mbj
WO3 hexagonale	Nos résul.	0.61	0.52	1.15	1.69
	Résultat théo.	0.5 ^(c) ; 0.66 ^(d) [12], [13] [14], [15] [16], [17] [18], [19] [20]			

Tableau III.2 : les valeurs du gap en eV par différentes approximations de WO_3 hexagonale

On remarque pour notre matériau que le maximum et le minimum de la bande de valence est au point A et gamma Γ respectivement de la zone de Brillouin.

Il est connu que la LDA et la GGA sous-estiment la valeur du gap et que le mbj donne de meilleures valeurs pour le gap. Les valeurs calculées indiquent que notre matériau est un semi-conducteur à gap indirect.

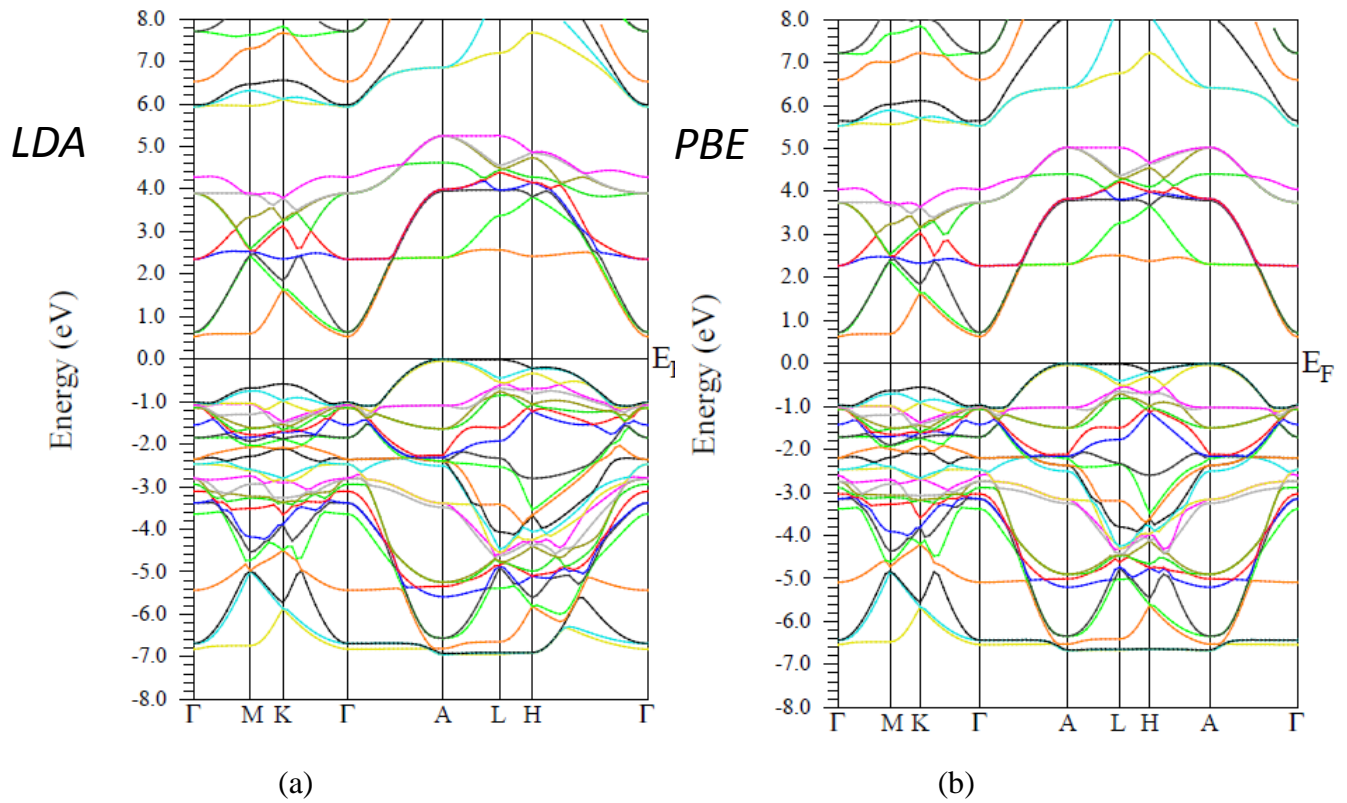


Figure III.9 : Structure de bande (a) : LDA ; (b) : PBE

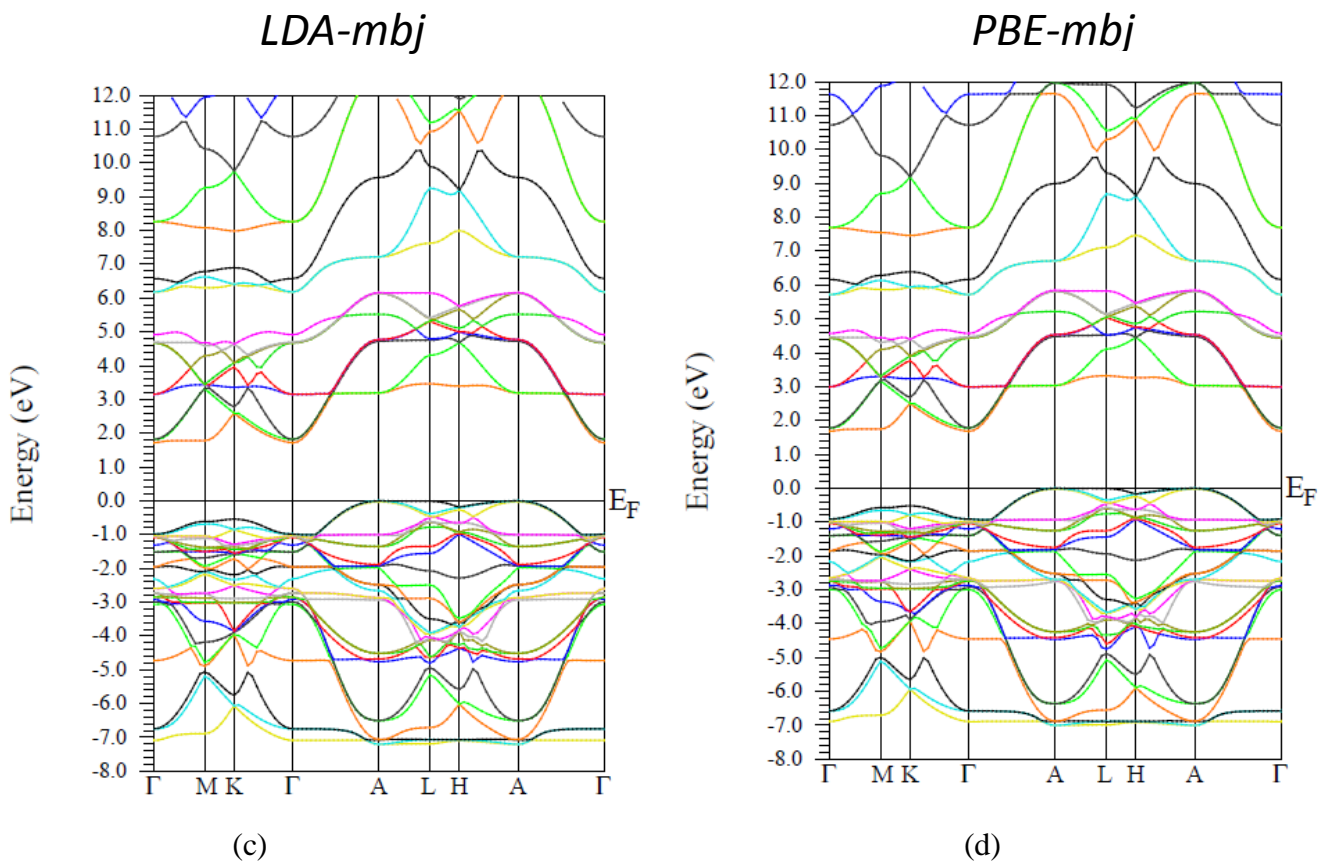


Figure III.10 : Structure de bande (c) : LDA-mbj ; (d) : PBE-mbj

D'après l'étude faite, on a remarqué que les gaps ont une variation quadratique en fonction de la pression, pour les deux matériaux.

III.6.2 CALCUL DE LA DENSITE DES ETATS :

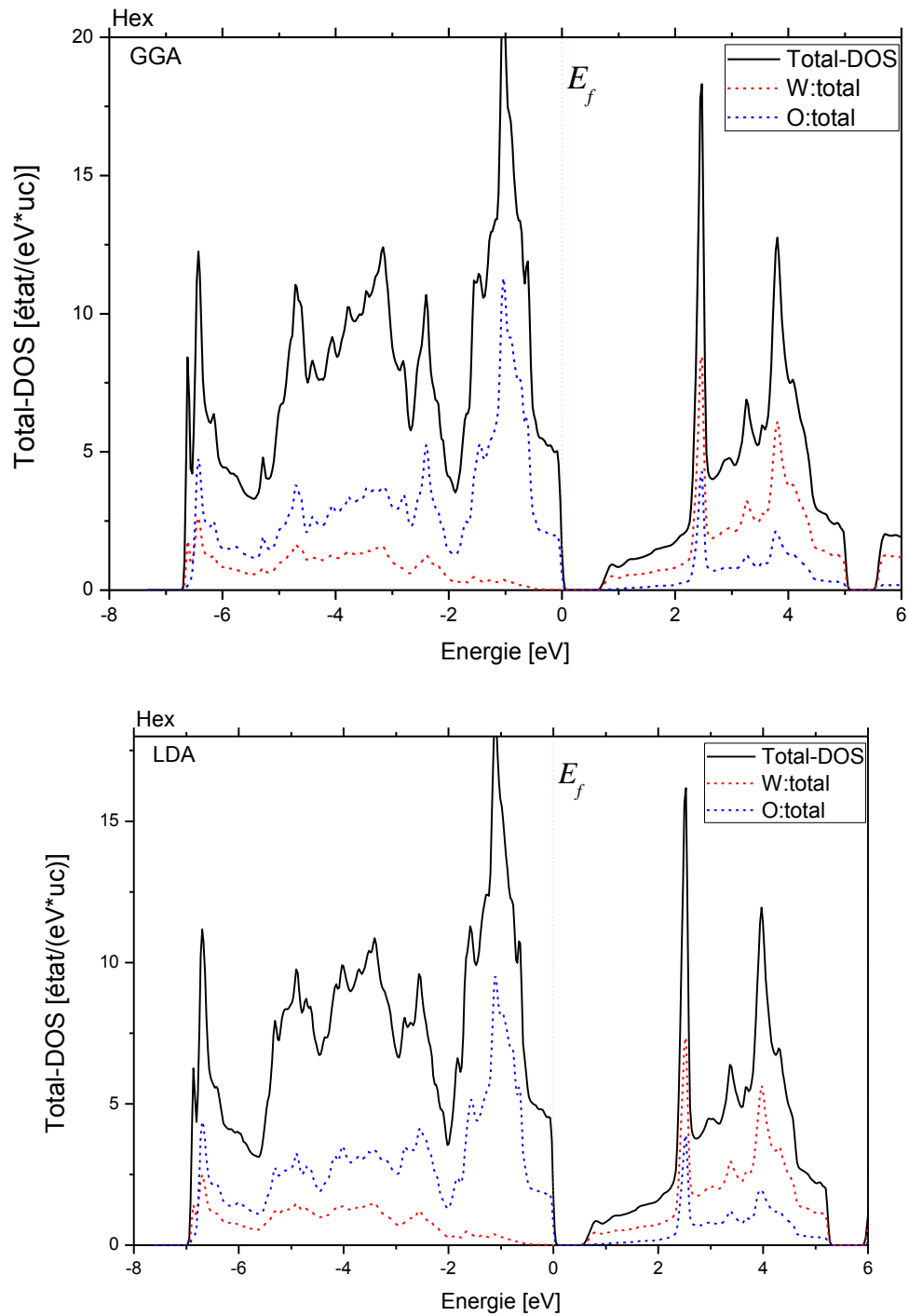


Figure III.11 : La densité des états

On remarque qu'au-dessous du niveau de fermi (bande de valence), la contribution de l'oxygène est plus importante que celle du tungstène.

Par contre, au-dessus du niveau de fermi (bande de conduction), la contribution de W est plus importante que celle de O.

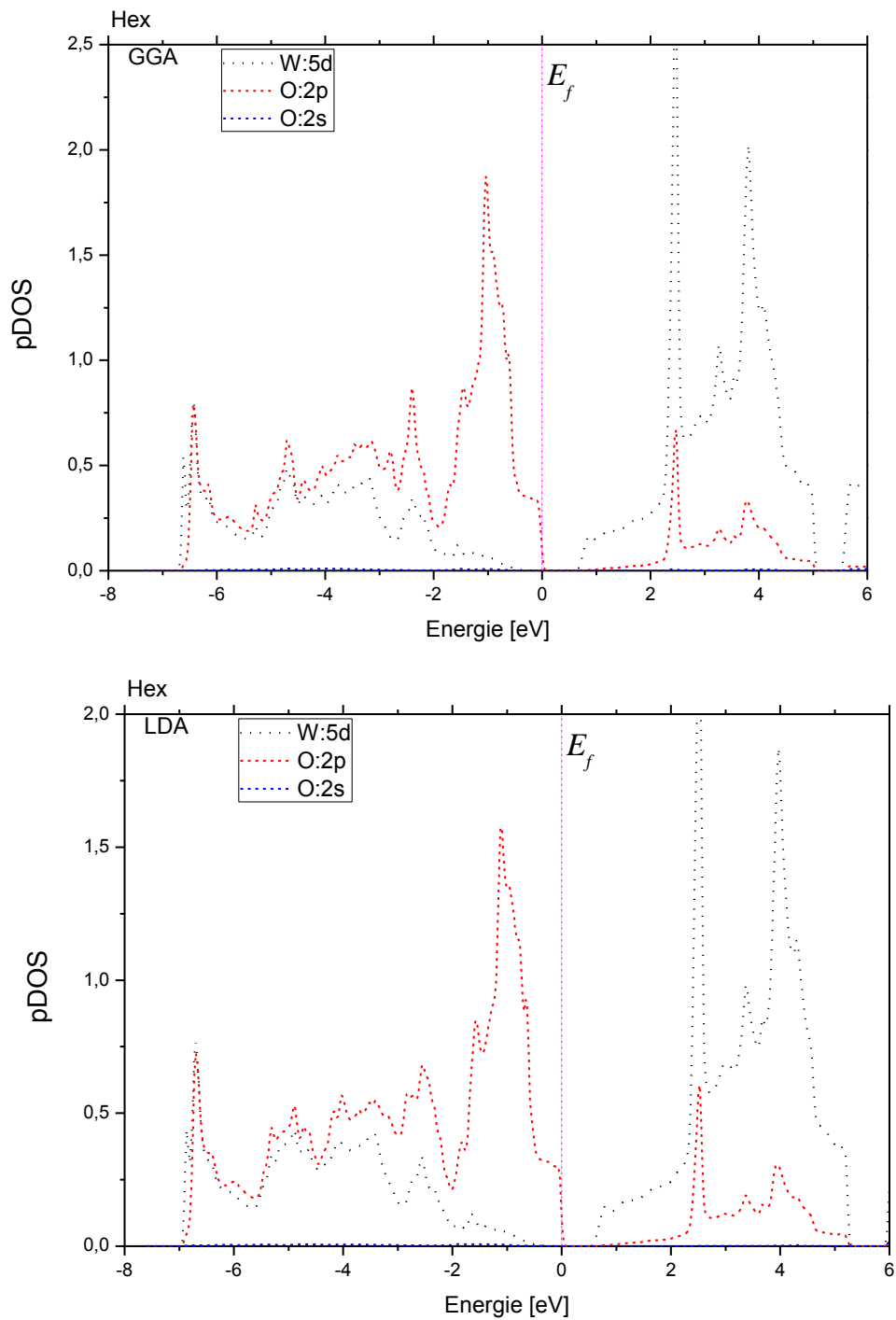


Figure III.12 : La densité des états partielle

On observe aussi qu'au-dessous du niveau de fermi, la contribution de W: 5d est plus faible que celle de O:2p et que la contribution de l'orbitale O: 5s est très faible (négligeable). Alors qu'au-dessus du niveau E_F la contribution de W: 5d est plus forte que celle de O: 2p

Une très faible contribution de O: 2s qu'on peut négligée.

III.7 PROPRIETES OPTIQUES :

Dans cette section, nous présentons la fonction diélectrique, l'indice de réfraction du WO_3 . La réponse d'un milieu donné à un champ électrique est décrite par la constante diélectrique (permittivité électrique).

La réponse d'un système à une onde électromagnétique plane peut être décrite par l'indice de réfraction complexe :

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de $\epsilon(\omega)$ correspond à l'indice normal du cristal dans une région de transparence, tandis que la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ correspond à une absorption optique du cristal (k est appelé le coefficient d'absorption ou coefficient d'extinction).

III.7.1 LA FONCTION DIELECTRIQUE :

Le gap optique obtenu à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique est de 1.73 eV proche de l'écart obtenu dans la structure de bandes ; la bande interdite de ce matériau est de 1.73 eV, ce qui devrait bien fonctionner dans la région visible (vers le vert), et pourrait convenir aux applications pour des dispositifs optoélectroniques.

La valeur moyenne de la constante diélectrique à la fréquence zéro est de l'ordre 6 inférieure à celle obtenue pour la structure cubique. Ces résultats indiquent clairement l'isotropie dans les propriétés optiques de WO_3 .

À partir de la limite de fréquence zéro, ils commencent à augmenter et atteignent la valeur maximale de 8 à 10 eV.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 est représentée sur la figure III.14. Une large gamme de régions d'absorption est observée avec cinq pics principaux (2.2 eV, 3,4 eV, 4.1 eV, 5eV, 10.5 eV) avec l'approximation calculée par LDA. L'origine de ces pics est due aux transitions électroniques des états 2p-O à 5d-W, et les états 2s-O à 5p-W.

Comme le matériau a une bande interdite d'une valeur de 1.66 eV avec LDA et indirecte, il pourrait être efficace pour des applications optoélectroniques visibles.

On note en outre que la partie réelle ϵ_1 de la fonction diélectrique devient négative dans les 'énergie (4-6 eV) et au de-là de 10 eV (l'onde électromagnétique est amortie et peut être expliqué par la forte absorption dans ces même régions figure (III.15).

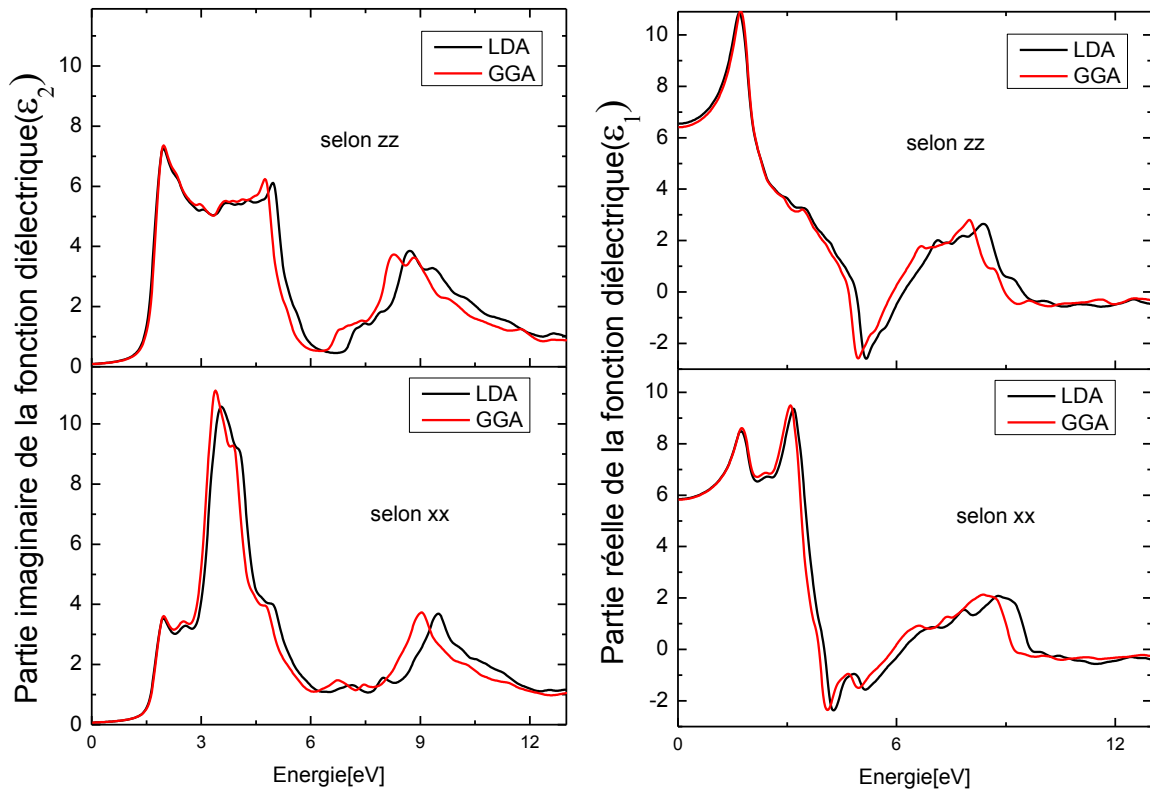


Figure III.14 : La fonction diélectrique

III.7.2 INDICES DE REFRACTION :

La figure III.15 représente l'indice de réfraction (n) pour les matériaux WO₃. n à une valeur maximale d'environ 0.9 pour les deux approximations. La valeur de l'indice de réfraction statique n_0 est donnée par la limite inférieure de $n(\omega)$

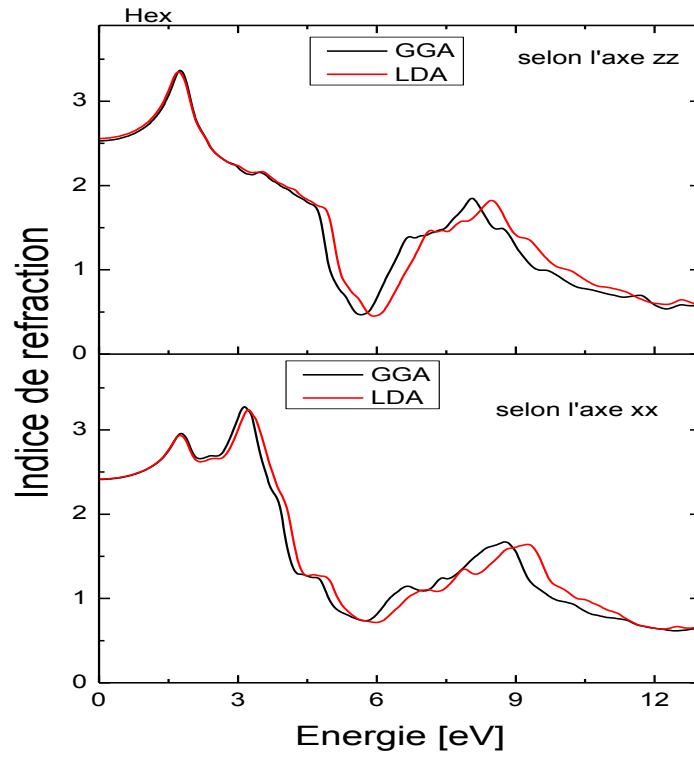


Figure III.15 : indice de réfraction

REFERENCES

- [1] M.B. Johansson, G. Baldissera, I. Valyukh, C. Persson, H. Arwin, G.A. Niklasson, L. Osterlund, *J. Phys. Condens. Matter* 25 (2013) 205502.
- [2] P.P. Gonzalez-Borrero, F. Sato, A.N. Medina, M.L. Baesso, A.C. Bento, G. Baldissera, C. Persson, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, A. F. Da Silva, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 061909.
- [3] F. Wang, C. Di, Valentin, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8345.
- [4] F. Wang, C. Di, Valentin, G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 073103.
- [5] B. Ingham, S.C. Hendy, S.V. Chong, J.L. Tallon, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 075109
- [6] G.A. de Wijs, P.K. de Boer, R.A. de Groot, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 2684
- [7] B. Chen, J. Laverock, L.F.J. Piper, A.R.H. Preston, S.W. Cho, A. DeMasi, K.E. Smith,
- [8] D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, V.N. Rodin, V.E. Borisenko, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 093713. D.O. Scanlon, G.W. Watson, R.G. Egdell, P.-A. Glans, J.-H. Guo, *J. Phys. Condens. Matter* 25 (2013) 165501.
- [9] L. Weinhardt, M. Blum, M. Bar, C. Heske, B. Cole, B. Marsen, E.L. Miller, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3078.
- [10] Issam Koutiri " Étude Ab Initio du trioxyde de Tungstène WO₃ en Volume et en Surface" THESE DOCTORAT 30 novembre 2012
- [11] Huanhuan Yang et al " Structural, electronic, optical and lattice dynamic properties of the different WO₃ phases: First-principle calculations; *Vacuum* 164 (2019) 411–420
- [12] M.B. Johansson, G. Baldissera, I. Valyukh, C. Persson, H. Arwin, G.A. Niklasson, L. Osterlund, *J. Phys. Condens. Matter* 25 (2013) 205502.

- [13] P.P. Gonzalez-Borrero, F. Sato, A.N. Medina, M.L. Baesso, A.C. Bento, G. Baldissera, C. Persson, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, A. F. Da Silva, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 061909.
- [14] F. Wang, C. Di, Valentin, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8345.
- [15] F. Wang, C. Di, Valentin, G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 073103.
- [16] B. Ingham, S.C. Hendy, S.V. Chong, J.L. Tallon, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 075109.
- [17] G.A. DeWijs, P.K. de Boer, R.A. de Groot, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 2684.
- [18] B. Chen, J. Laverock, L. F. J. Piper, A. R. H. Preston, S.W. Cho, A. DeMasi, K. E. Smith, D. O. Scanlon, G.W. Watson, R.G. Egdell, P.-A. Glans, J.-H. Guo, *J. Phys. Condens. Matter* 25 (2013) 165501.
- [19] D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, V.N. Rodin, V.E. Borisenko, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 093713.
- [20] Y. Ping, D. Rocca, G. Galli, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 165203.

Conclusion générale :

En utilisant les bases du code Wien2k, nous avons montré comment l'exploiter pour simuler les différentes propriétés structurelles et optoélectroniques de l'oxyde WO_3 .

Nous avons tout d'abord présenté, les méthodes classiques de résolution de l'équation de Schrödinger (à travers un ensemble d'approximations) pour un système multicores dans un potentiel cristallin. Ensuite, nous avons décrit les notions de base de la théorie DFT, à savoir les théorèmes de HOHENBERG et KOHN et l'approche de KOHN-SHAM, ainsi que les approximations LDA, LDA+U et PBE et leurs différentes variantes, qui peuvent être utilisées entre autres pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation. Puis, nous avons montré que la résolution de l'équation de Schrödinger multicores revient à résoudre les n équations de KOHN-SHAM correspondant à n -électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif en utilisant la méthode du champ auto-cohérent (SCF).

La mixture entre la base des fonctions LAPW et APW+lo permet d'étudier les systèmes électroniques avec plus de précision. D'où notre choix de l'utiliser à travers le code Win2k.

Le calcul des propriétés structurales a été initialisé par le calcul de l'énergie totale E en fonction du volume de la maille élémentaire V autour du volume à l'équilibre V_0 . Pour la structure cubique, le paramètre de maille optimisé est $a=3.786 \text{ \AA}$ alors que pour la structure hexagonale nous avons trouvé $a=7.557 \text{ \AA}$, $c=3.887 \text{ \AA}$. Ces paramètres de maille ont été utilisés dans le calcul SCF pour déterminer les propriétés électroniques et optiques.

La largeur de la bande interdite déterminée par l'approximation m-BJ est de 2.1 eV pour la structure cubique et 1.69 eV pour la structure hexagonale.

Le calcul de la densité d'états électroniques a révélé que la bande de conduction dérive essentiellement des états du tungstène alors que ceux de la bande de valence dérive de la contribution major de l'oxygène.

Le calcul de la fonction diélectrique du matériau dans les deux phases a montré un comportement similaire en fonction de l'énergie. Les valeurs observées de l'indice de réfraction sont légèrement grandes pour la structure hexagonale.

Résumé :

Avec l'augmentation de la pollution atmosphérique causée par des émissions de gaz polluants, des démarches ont été entreprises afin de préserver la santé publique et limiter l'impact sur l'environnement.

Pour réduire ces polluants, les industriels ont porté leurs efforts sur l'amélioration de la qualité des carburants, l'optimisation des procédés de combustion et de filtration des particules.

Les capteurs capables de détecter ces polluants devaient donc eux aussi subir une évolution marquante de leurs caractéristiques.

Dans ce contexte, les oxydes de tungstène, sont couramment employés et très appréciés des industriels et sont actuellement utilisés essentiellement sous forme de couches minces.

Pour ces raisons, notre travail a consisté à étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques du trioxyde de tungstène WO_3 dans deux phases différentes (cubique simple et hexagonal) en utilisant le code wien2k

Nous avons présenté les résultats obtenus et optimisés des différentes phases du trioxyde de tungstène WO_3 , avec différentes méthodes de calcul afin de mieux comprendre les propriétés structurelles, électroniques et optiques de ce matériau ce qui va permettre de déterminer le domaine d'application de ce matériau.

ملخص:

مع زيادة تلوث الهواء الناجم عن انبعاثات الغازات الملوثة، تم اتخاذ خطوات للحفاظ على الصحة العامة والحد من التأثير على البيئة. لتقليل هذه الملوثات، ركز المصنعون جهودهم على ترشيح الجسيمات والملتقطات القادرة على اكتشاف هذه الملوثات. في هذا السياق، يتم استخدام أكاسيد التنغستن بشكل شائع وهو يحظى بأهمية كبيرة ويستخدم حالياً بشكل أساسي على شكل طبقات رقيقة. في هذه المذكرة، ارتكز عملنا على دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لثلاثي أكسيد التنغستن WO_3 باستخدام برمجية Wien2k

لقد قمنا بدراسة هذه المادة في حلتين مختلفتين من التبلور لثلاثي أكسيد التنغستن WO_3 (مكعب بسيط وسداسي). استخدمنا مقاربات حسابية DFT مختلفة من أجل فهم أفضل للخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لهذه المادة والتي ستسمح لنا بتحديد مجال تطبيق هذه المادة.

الكلمات المفتاحية: ثلاثي أكسيد التنغستن, Wien2k, التبلور, مقاربات حسابية.

Abstract :

With the increase in air pollution caused by the emissions of polluting gases, steps have been taken to preserve public health and limit the impact on the environment. To reduce these pollutants, manufacturers have focused their efforts on improving the quality of fuels, optimizing combustion processes and particle filtration. The sensors capable of detecting these pollutants therefore also had to undergo a marked change in their characteristics.

In this context, tungsten oxides are commonly used and highly appreciated by manufacturers and are currently used mainly in the form of thin layers. For these reasons, our work consisted of studying the structural, electronic and optical properties of tungsten trioxide WO_3 in two different phases (simple cubic and hexagonal) using the wien2k code. We have presented the results obtained and optimized by DFT, of the different phases of tungsten trioxide WO_3 , with different calculation methods in order to better understand the structural, electronic and optical properties of this material which will allow us to determine the field of application. of this material.

Keywords: WO_3 , wien2k, phases, DFT.