

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° PH/MAT/23/2021



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : REFICE IMANE

Intitulé

Effet du paramètre de Hubbard sur les propriétés électroniques de l'oxyde de nickel

Soutenu le 15 / 06 /2021 devant le jury composé de :

Charifi Zoulikha	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Président
Ghellab Torkia	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Rapporteur
Karim Bouferrache	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

REMERCIEMENTS

Je me dois de remercier Allah, Grand et Miséricordieux, le tout-puissant pour toute la volonté et le courage qu'il m'a donné pour l'achèvement de ce travail « EL HAMDOLILLAH ».

*J'adresse mes vifs remerciements à mon encadreur **Dr. Ghellab Torkia** d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissante pour vos aides et toute l'attention que vous avez portée à mes travaux. Vous avez toujours fait preuve d'une importante disponibilité au cours de ce travail et pendant la rédaction de ce manuscrit. Vous avez su diriger ses recherches avec efficacité et gentillesse.*

*Je remercie sincèrement les membres du Jury : le **Professeur CHARIFI Zoulikha**, et le **Mr. Karim Bouferrache** à l'université de M'sila pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.*

Je ne peux oublier ma famille. Tout d'abord mes parents qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement, mon frère, mes sœurs, mes amis et mes collègues.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

*Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux **LPCM**, Facultés des Sciences, Département de Physique, Université Mohamed Boudiaf de M'sila.*

Merci à vous tous.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

*À Mes chers parents que j'aime plus que tout le
monde*

« Dieu les protège ».

À Mon frère Omar

*À Mes sœurs Nawal, Djahida, Khawla et
Marwa.*

À ma cousine Naima

À Mes amies Asma, Fatiha ;

À tous ceux que j'aime

REFICE IMANE

Liste des tableaux

<i>Tableaux</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
Tableau (III.1)	Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel [9, 13, 15,16].	33
Tableau (IV.1)	Distances interatomiques (en Å) au sein de l'oxyde de nickel <i>NiO</i> dans les deux phases : hexagonale <i>H- NiO</i> et cubique <i>C- NiO</i> .	49
Tableau (IV.2)	Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux, en utilisant la <i>GGA</i> et la <i>GGA+U</i> de l'oxyde de nickel <i>NiO</i> dans les deux phases : hexagonale et cubique.	50
Tableau (IV.3)	Le gap énergétique E_g (eV) calculé dans les approximations <i>GGA</i> , <i>GGA+U</i> de <i>NiO</i> dans les phases cubiques et hexagonales.	61

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure (I.1)	Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.	16
Figure (II.1)	Illustration schématique du potentiel réel en (Z/r) et du pseudopotentiel V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, Ψ_v et Ψ_{pseudo} respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure r_c est matérialisé par la ligne verticale en pointillés.	21
Figure (III.1)	Nombre de publications comportant le mot-clé « <i>NiO</i> ou Nickel oxyde » dans leur titre dans la page du site web science direct depuis 2000 à 2015 [4].	31
Figure (III.2)	Structure CFC de l'oxyde de nickel [9-10].	32
Figure (III.3)	Structure de bandes de spin polarisé de <i>CFC-NiO</i> suivant les principales directions de symétrie [11].	33
Figure (IV.1)	Fenêtre de l'interface utilisateur graphique <i>Burai</i> .	40
Figure (IV.2)	Obtenir des pseudopotentiels à partir du site Web de QE.	40
Figure (IV.3)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) de l'oxyde de nickel <i>NiO</i> dans la phase cubique <i>C-NiO</i> à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.	42
Figure (IV.4)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) de l'oxyde de nickel <i>NiO</i> dans la phase hexagonale <i>H-NiO</i> à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.	43
Figure (IV.5)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points K de l'oxyde de nickel <i>NiO</i> dans la phase cubique <i>C-NiO</i> à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.	45
Figure (IV.6)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points K de l'oxyde de nickel <i>NiO</i> dans la phase hexagonale <i>H-NiO</i> à	46

	l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.	
Figure (IV.7)	Structure cristalline: de <i>C-NiO</i> : (a) et (b) cubique (groupe d'espace ($Fm\bar{3}m$)) et (c) les configurations octaédriques et de <i>H-NiO</i> : Hexagonale (groupe d'espace ($P6/mmm$)) (d) selon le plan (100), (e) selon le plan (111). Bleu : Ni ; Rouge : O.	48
Figure (IV.8)	Variation de l'énergie totale $E(\text{Ryd})$ en fonction du volume de l'oxyde de nickel dans la phase cubique à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.	51
Figure (IV.9)	Variation de l'énergie totale $E(\text{Ryd})$ en fonction du volume de l'oxyde de nickel dans la phase hexagonale à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.	52
Figure (IV.10)	Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de <i>Fermi</i> .	55
Figure (IV.11)	Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la première <i>Zone de Brillouin</i> dans la phase cubique de l'oxyde de nickel <i>NiO</i> à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.	56-57
Figure (IV.12)	Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la première <i>Zone de Brillouin</i> dans la phase hexagonale de l'oxyde de nickel <i>NiO</i> à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.	58-59
Figure (IV.13)	Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure cubique <i>C-NiO</i> dans l'approximation GGA.	63
Figure (IV.14)	Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure cubique <i>C-NiO</i> dans l'approximation GGA+U.	64
Figure (IV.15)	Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure hexagonale <i>H-NiO</i> dans l'approximation GGA.	65
Figure (IV.16)	Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure hexagonale <i>H-NiO</i> dans l'approximation GGA+U.	66

Sommaire

Introduction générale.....	1
Référence	3

Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

I.1.Introduction.....	4
I.2. L'équation de Schrödinger.....	4
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	5
I.4.1.L'approximation de Hartree.....	6
I.4.2.L'approximation de Hartree-Fock.....	7
I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	7
I.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	8
I.5.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	8
I.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	8
I.5.2. Le théorème de Kohn-Sham.....	8
I.5.3. Les équations de Kohn-Sham.....	9
I.5.4. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	10
I.5.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	10
I.5.4.2. La généralité de l'approximation GGA.....	11
I.5.4.3. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec le paramètre de Hubbard (GGA+U et LSDA+U).....	12
I.5.5. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	13
I.5.5.1. Le cycle auto-cohérent.....	14
Références.....	17

Chapitre II : La méthode du pseudopotentiel-ondes planes (PP-PW)

II.1.Introduction.....	18
II.2. Le théorème de Bloch et les ondes planes.....	18
II.3. La méthode du pseudopotentiel	19
II.3.1. L'approximation du cœur	19
II.3.2. Les pseudopotentiels.....	20
II.3.3. Méthode de Philips et Kleinman	22
II.3.4. Pseudopotentiels ab initio	23
II.3.4.1. Pseudopotentiels à norme conservée.....	24
II.3.4.2. Pseudopotentiels ultra-doux (USPP).....	24
II.4. Code du calcul : Quantum ESPRESSO.....	25

II.4.1. Simulations de base[16,17]	26
II.4.2. PWscf	26
II.4.3. Fichiers d'entrée.....	27
Références.....	29

Chapitre III : L'oxyde de Nickel (NiO)

III.1. Introduction.....	30
III.2. L'oxyde de Nickel (NiO).....	30
III.3. Propriétés générales de NiO.....	31
III.3.1. Propriétés cristallographiques et structurales	31
III.3.2. Propriétés électroniques.....	32
III.3.3. Propriétés électriques.....	33
III.3.4. Propriétés optiques.....	34
III.4. Production de NiO.....	34
III.5. Les applications de NiO.....	34
Références	35

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction	36
IV.2. Détails de calculs	36
IV.2.1. Simulations de base	37
IV.2.2. L'algorithme du PWSCF.....	37
IV.2.2.1. Préparation des fichiers d'entrée (input fille).....	37
IV.2.2.2 Interface graphiques : <i>Burai</i> [20]	39
IV.3. Les propriétés structurales	41
IV.3.1. Convergence de l'énergie de coupure (e-Cut-Off), et l'échantillonnage de la première Zone de Brillouin NKpoint.....	41
IV.3.2. La coordinence.....	47
IV.3.2.1. La coordinence de NiO dans les deux phases H- NiO et C- NiO	47
IV.4. Détermination des paramètres structuraux.....	49
IV.5. Propriétés électroniques	54
IV.5.1. Structure de bande d'énergie.....	54
IV.5.2. La densité d'états (DOS).....	62
Référence.....	68
Conclusion générale	69

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs (TCO), sont des matériaux importants pour jouer de double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible [1]. Les études portées sur les semi-conducteurs à base d'oxydes transparents et de grandes conductivités électriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de l'optoélectronique [2]. Loin de leurs utilisations comme revêtements – couches protectrices ou intelligentes dans la catalyse, les TCO se trouvent dans différents types de cellules solaires [3]. Ils sont employés comme électrodes transparentes et peuvent être utilisés dans tous les types de cellules utilisant les polymères comme couches actives (jonction active) [4]. Les dernières recherches ont utilisé les oxydes métalliques de transition (OMT) à base des semi-conducteurs de type p pour avoir une jonction ($p-n$) riche ; il y a d'autres applications dans l'industrie.

Les (OMT) ont été récemment étudiés dans le domaine de la recherche fondamentale grâce à leurs différentes applications physiques : en énergies renouvelables, en microélectronique et en nanotechnologie [5]. Ils ont été utilisés comme fenêtres intelligentes, diodes électroluminescentes (LEDs) [6] et comme matériel d'électrode de batteries *Li-ion* [7]. De tels oxydes métalliques et semi-conducteurs sont : TiO_2 , NiO , ZnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 et $\gamma-Fe_2O_3$ [8]. Parmi ces oxydes, l'oxyde de nickel (NiO), qui est un composé binaire du groupe (VIII-VI) constitue un matériau important à cause de ses propriétés exceptionnelles.

Le but de ce travail est l'étude de l'effet du paramètre de Hubbard sur les propriétés électroniques de l'oxyde de Nickel NiO .

Une étude exhaustive des propriétés structurales et électroniques de l'oxyde de Nickel NiO dans les deux phases hexagonale $H-NiO$ et cubique $C-NiO$ sont présentées en effectuant des calculs de premiers principes dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels PP-PW dans une onde plane pseudopotentiels ultra-doux ou ultra-soft (USPP) implémenté dans le code Quantum ESPRESSO. Le potentiel d'échange-corrélation est traité à la fois dans les approximations GGA et GGA+U. Une analyse comparative de l'approche GGA et GGA+U sur les propriétés électroniques de l'oxyde de Nickel NiO a été effectuée.

Ce mémoire est organisé comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et nous montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle du gradient généralisé ou GGA et celle gradient généralisé avec le paramètre de Hubbard GGA+U.
- Dans le deuxième on décrit les principaux détails sur les méthodes des pseudopotentiels et puis une description du code de calcul utilisé : Quantum ESPRESSO et des applications générales que cet outil permet de traiter.
- Le troisième chapitre nous exposons des généralités sur l'oxyde de Nickel *NiO*.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (les constantes du réseau a et c , le module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques (la structure de bandes, la densité d'états électronique) de l'oxyde de Nickel *NiO* dans les deux phases hexagonale *H-NiO* et cubique *C-NiO*.

- Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

Références

- [1] D. Lamb, S. Irvine, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 1222-1224.
- [2] H. Kamal, E. Elmaghraby, S. Ali, K. Abdel-Hady, *Journal of crystal growth*, 262 (2004) 424-434.
- [3] R. Romero, F. Martin, J. Ramos-Barrado, D. Leinen, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4499-4502.
- [4] K. Badeker, *Ann. Phys*, 22 (1907) 749.
- [5] J. Wu, Q. Wang, A. Umar, S. Sun, L. Huang, J. Wang and Y. Gao, *New Journal of Chemistry*, 38 (2014) 4420-4426.
- [6] J.-M. Caruge, J.E. Halpert, V. Bulović, M.G. Bawendi, *Nano Lett.* 6, 12 (2006) 2991–2994.
- [7] Y. Wang, Y.-F. Zhang, H.-R. Liu, S.-J. Yu, Q.-Z. Qin, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 4253-4259.
- [8] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, *Sensors* 10 (2010) 2088-2106.

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à M électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

I.2. L'équation de Schrödinger

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$H_T \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{I-1})$$

Où H_T représente l'opérateur Hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde, E est l'énergie du système, et les variables \vec{R}_I et \vec{r}_i sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement.

Dans cette équation, l'opérateur Hamiltonien total, H_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur d'énergie cinétique total, T_T et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, V_T :

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{I-2})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total s'écrit :

$$H_T = T_n + T_e + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{I-3})$$

Tel que :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{L'énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n.$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{L'énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e.$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-4})$$

Un solide comporte typiquement de l'ordre de $\approx 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\approx 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations.

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

D'après Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) [2] les noyaux, en raison de leurs masses se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons, de sorte que nous pouvons considérer que les électrons se déplacent dans le champ des noyaux fixes, donc l'énergie cinétique des noyaux T_n est nulle et leur énergie potentielle V_{n-n} est simplement constante. Ainsi, et l'équation (I.3) devient :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{I-5})$$

Soit

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-6})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I-7})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right) \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I-8})$$

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de *Schrödinger* se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc on recourt à d'autres approximations complémentaires [3].

I.4.1. L'approximation de Hartree

Cette approximation [4], dite de champ moyen, permet de ramener le problème d'interaction à N -corps à celui d'un électron indépendant se déplaçant dans un champ moyen produit par le restant des électrons. Mathématiquement, on parle de séparation des variables électronique. Dans ce cas, la fonction d'onde Ψ est écrite sous forme d'un produit direct des fonctions d'ondes à un électron ψ_i :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-9})$$

Dans ce modèle simplifié, on traite chaque électron individuellement : l'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à 1 électron :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-10})$$

tel que :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_j \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-11})$$

Où $V_{ext}(\vec{r}_i)$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnée \vec{R}_j .

$$V_H(\vec{r}_i) = -\int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{I-12})$$

$V_H(\vec{r}_i)$ est le potentiel de Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i longe dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j .

I.4.2. L'approximation de Hartree-Fock

Pour remédier aux carences de l'approximation de Hartree, Fock [5] proposa de construire la fonction d'onde du système électronique en tenant compte du principe de Pauli. Dans l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater construit sur les états mono-électroniques :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-13})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-14})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe en \vec{r} , $V_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree, $V_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprimé par :

$$V_X(\vec{r}) = \int \frac{\sum \psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I-15})$$

I.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts de

Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relie l'énergie de l'état fondamental à sa densité de façon unique.

I.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density functional theory) consiste à déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes à partir de la densité électronique. Elle repose sur les deux théorèmes fondamentaux développés par Hohenberg et Kohn en 1964 [8].

I.5.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ [1].

I.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel ». Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-16})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E[\rho]$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

I.5.2. Le théorème de Kohn-Sham

L'idée de Kohn et Sham est d'utiliser un système fictif de N électrons non interagissant, de même densité électronique que le système en interaction.

Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système sans interaction a en fait plusieurs conséquences, parmi lesquelles le passage d'une description,

basée sur une fonction d'onde à N électrons, à une autre avec N fonctions d'ondes mono-électroniques. Pour décrire l'état fondamental électronique, Kohn et Sham proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn par un système d'équations auto-cohérentes à un électron [9]. La résolution de ces dernières, appelées équations de Kohn-Sham, permet par conséquent de minimiser l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$. Elles sont couplées par la densité électronique incluse dans la solution obtenue de façon itérative.

I.5.3. Les équations de Kohn-Sham

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn [1], selon l'équation :

$$\mu = \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-17})$$

μ : le potentiel chimique électronique du système.

$$\text{Avec } V_H(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{et} \quad V_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-18})$$

18)

Le potentiel $V_{xc}(\rho(\vec{r}))$ 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 self-consistent Field (ou 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 où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

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 V_{eff} :

$$H_{\text{HS}} \phi_m(\vec{r}) = \underbrace{\left(\frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{\text{ext}} + V_H + V_{\text{XC}} \right)}_{H_{\text{KS}}} \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{I-19})$$

H_{KS} est l'opérateur Hamiltonien monoélectroniques de Kohn-Sham

$$H_{\text{HS}} = -\frac{\hbar^2}{2 m_e} \frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{\vec{r}} + \underbrace{V_{\text{ext}} + V_H + V_{\text{XC}}}_{V_{\text{eff}}(\vec{r})} \quad (\text{I-20})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{I-21})$$

En conclusion, grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn-Sham, la résolution du problème électronique dans le formalisme de la DFT revient tout simplement à résoudre d'une manière self-consistante le système des équations de Kohn-Sham. La DFT dit que si l'on connut la forme de $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ ou celle du potentiel associé $V_{xc}(\rho(\vec{r}))$, alors la résolution des équations de Kohn-Sham sera réalisable de manière exacte via une approche itérative ou de façon équivalente, une minimisation de $E_{KS}(\rho(\vec{r}))$ sera possible.

En effet, Kohn-Sham ont rassemblé toutes les ignorances au sujet du problème électronique dans le terme E_{xc} , et ils ont essayé de mettre cette contribution inconnue à l'énergie électronique du système fictif aussi petite que possible. Afin de rendre la DFT pratiquement utilisable, différentes approximations ont été proposées pour mieux traiter les effets d'échange-corrélation inclus dans le terme énergétique E_{xc} .

I.5.4. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

I.5.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I-22})$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$.

$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$: L'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante est égale à sa valeur en r .

Explicitement, $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être séparée en une énergie d'échange $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ et une énergie de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I-23})$$

Pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire, forcément la LDA doit être étendue à LSDA pour tenir en compte l'énergie d'échange et de corrélation. Cependant, il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est simultanément fonctionnelle du deux densités de spin (cas des spins orientés vers le haut (spin-up) et ceux orientés vers le bas (spin-down)), à savoir ρ^\uparrow et ρ^\downarrow désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow). L'équation (I-21) se met sous cette forme suivante [10] :

$$E_{xc}^{LSDA} [\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LSDA} [\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I-24)$$

Où $E_{xc}^{LSDA} [\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

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.

I.5.4.2. La généralité de l'approximation GGA

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui tient en compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, c'est-à-dire introduire une correction du gradient pour prendre en compte localement les inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation (E_{xc}).

Dans cette approximation, l'expression de E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et de son gradient selon la forme suivante [11] :

$$E_{xc}^{GGA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{inhom} [\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (I-25)$$

Où ϵ_{xc}^{inhom} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz inhomogène d'électrons, de densité non uniforme $\rho(\vec{r})$.

Cette approximation améliore la description de certains systèmes (comme les systèmes ioniques) par rapport à la LDA [12]. En effet, bien que les deux approximations ne regardent que la forme locale de la densité électronique, la GGA regarde également les variations locales de cette dernière en introduisant une énergie d'échange-corrélation par particule qui dépend du gradient et éventuellement des dérivées supérieures de $\rho(\vec{r})$.

Plus récemment, des fonctionnelles dépendant explicitement – en plus du gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$, et de la densité électronique – de l'information semi-locale apportée par le laplacien de la densité de spin orbitalaire, $\nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r})$, ou par la densité d'énergie cinétique orbitalaire, $\tau_{\sigma}(\vec{r})$, ont été développées ($\sigma=\uparrow,\downarrow$; $\rho_{i\sigma}=|\phi_{i\sigma}|^2$) [13-16]. De telles fonctionnelles sont généralement appelées fonctionnelles de type méta-GGA.

Une fonctionnelle d'échange-corrélation de type meta-GGA peut être définie selon l'expression :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|, \nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau_{\sigma}(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (I-26)$$

Dans laquelle la densité d'énergie cinétique orbitalaire des orbitales de Kohn-Sham occupées $\tau_{\sigma}(\vec{r})$

$$\text{Avec} \quad \tau_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum \left| \frac{\nabla\phi_{i\sigma}(\vec{r})}{m_e} \right|^2 \quad (I-27)$$

I.5.4.3. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec le paramètre de Hubbard (GGA+U et LSDA+U)

Les systèmes fortement corrélés contiennent généralement des ions de métaux de transition ou de terres rares avec des enveloppes d ou f partiellement remplies. En raison des potentiels orbitaux indépendants dans LDA et GGA, ils ne peuvent pas décrire correctement de tels systèmes. Par exemple, LDA prédit que les oxydes de métaux de transition sont métalliques avec les électrons itinérants en raison des coquilles d partiellement remplies. Au lieu de cela, ces oxydes de métaux de transition sont des isolants de Mott et les électrons d sont bien localisés. Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la corrélation dite LDA+U (Anisimov, al 1991) [17], en combinant les calculs de l'approximation (GGA ou LDA) avec le terme de répulsion de *Hubbard* U . Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard [18] ou d'impureté d'Anderson [19] par exemple) semblent être une voix plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de la bande définie par l'intégrale de saut t) et la répulsion de Coulomb U entre les électrons appartenant à même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature localisée ou non d'un électron. Le modèle de *Hubbard* est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il

fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurale, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension [20]. Depuis son introduction par *Hubbard* jusqu'à nos jours, ce terme représente un modèle vigoureux pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle de *Hubbard*. Ce paramètre de *Hubbard* est ajouté à l'Hamiltonien de Kohn-Sham :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{I-28})$$

Où :

E_u : ajouté au terme d'échange et de corrélation E_{xc} de la DFT.

n_i : le nombre d'occupation des orbitales $ii = \{m_i, \sigma\}$ dans l'état l .

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom (LDA+U), fut développé pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

I.5.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équation de la forme suivante :

$$\underbrace{\left(\frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{\text{ext}} + V_H + V_{\text{XC}} \right)}_{H_{KS}} \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{I-29})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2 m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{\text{ext}} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + V_{\text{XC}} \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{I-30})$$

L'idée commune à l'ensemble des techniques de chimie quantique employées à l'heure actuelle, à la fois celles de type Hartree-Fock et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais d'écrire préalablement les $\phi_m(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions $\phi_p^b(\vec{r})$ selon :

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_p^m \phi_p^b(\vec{r}) \quad (\text{I-31})$$

Où $m = n, \vec{k}$

\vec{k} : vecteur d'onde appartenant à la première Zone de Brillouin dans le cas d'un réseau cristallin.

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m nécessaires pour exprimer $\varphi_m(\vec{r})$ dans une base donnée $\varphi_p^b(\vec{r})$.

Cette procédure constitue le troisième niveau d'approximation utilisé pour obtenir un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de ces théories. En effet, les fonctions d'onde appartiennent à l'espace des fonctions qui possède une dimension P infinie. Par conséquent, P dans l'équation (I-26) est en toute rigueur infinie. De ce fait, une base finie ne pourra jamais décrire de façon exacte $\varphi_m(\vec{r})$. En revanche, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique consiste à rechercher la base permettant de se rapprocher le plus possible de $\varphi_m(\vec{r})$.

Ayant choisi une base et, de ce fait, une valeur finie de P , l'équation de Schrödinger (I-29) peut être transformée sous la forme séculaire :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I-32})$$

Dans laquelle on peut identifier les éléments de matrice de l'Hamiltonien mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement : $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij})C_p^m = 0$, où $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices Hamiltoniennes et de recouvrement.

II.5.5.2. Le cycle auto-cohérent

L'équation (I-24) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent (Figure (I.1)). La procédure débute par la définition d'une densité de départ correspondant à une géométrie déterminée des noyaux. Généralement, la densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum \rho_{at} \quad (\text{I-33})$$

Lorsque les éléments de la matrice Hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs propres et vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice : $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij})C_p^m = 0$. En suivant le principe « d'Aufbau », les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée :

$$\rho_{\text{out}}(\bar{r}) = \sum |\phi_i(\bar{r})|^2 \quad (\text{I-34})$$

Cette dernière étape met un terme au premier cycle. A ce stade, des processus d'accélération de la convergence sont généralement utilisés pour générer une nouvelle densité à partir d'un mélange réalisé entre cette densité de sortie (ρ^{out}) et la densité d'entrée de ce cycle (ρ^{in})

Une des procédures les plus simples concernant ce mélange peut être formulée de la façon suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad (\text{I-35})$$

où α représente le paramètre de mélange et i correspond à la $i^{\text{ème}}$ itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape, ρ_{in}^{i+1} est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que le critère de convergence (la différence entre ρ^{in} out et ρ^{out}) fixé initialement soit atteint. La précision d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence ($\rho^{\text{out}} - \rho^{\text{in}}$) est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

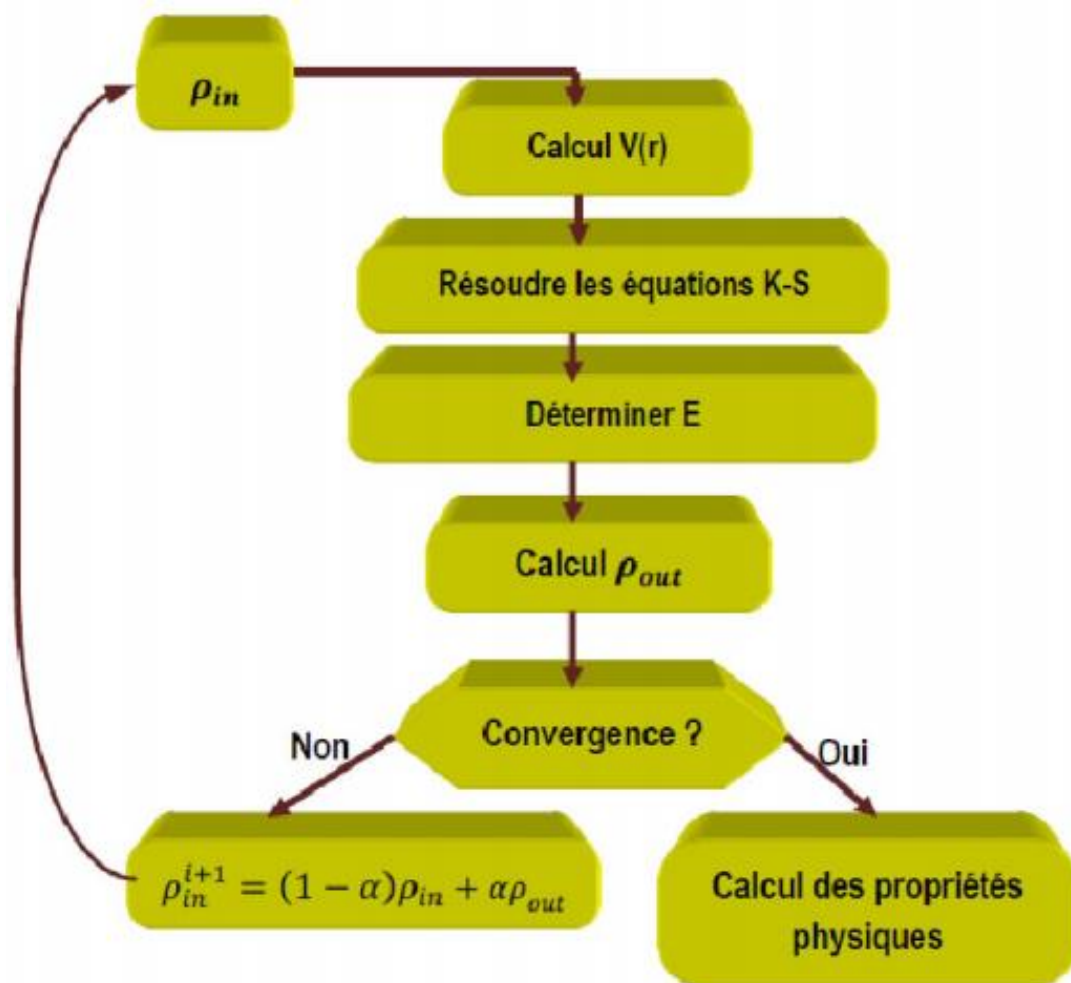


Figure (I.1) : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [3] P. Lascaux and R. Theodor, *Masson, Tome 2, 2eme ed. Paris. (1987).*
- [4] D.R. Hartree, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 (1928) 89-110.
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126-148.
- [6] L.H. Thomas, *PROC. CAMB. PHIL. SOS.* 23 (1927) 542.
- [7] E.Z. Fermi, *Phys.* 48 (1928) 73.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review B* 136 (1964) 864-870.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [10] D. Langreth and J. Perdew, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 6459-6593.
- [11] J.A. White and D. M. Bird, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 4954-4957.
- [12] R. Neumann, R. H. Nobes, and N. C. Handy, *Molecular Physics*, 87:1 (1996) 1-36.
- [13] V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 460.
- [14] R. Neumann, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 16.
- [15] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 5179.
- [16] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [17] Vladimir I. Anisimov, Jan Zaanen, and Ole K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [18] S. Lundqvist and N. H. March, *Plenum, New York* (1983).
- [19] R. M. Dreizler and J. Provincia, *Plenum, New York*, (1985).
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.

Chapitre II

La méthode du pseudopotentiel- ondes planes (PP-PW)

II.1. Introduction

À l'aide des concepts développés au premier chapitre, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque dans la formulation de Kohn et Sham. Le problème qui se pose est les calculs deviennent de plus en plus coûteux en temps au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d . Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodiques vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants.

Or, dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé. Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudopotentiels qui est basée sur le fait que les propriétés physiques sont déterminées par leurs électrons de valence.

II.2. Le théorème de Bloch et les ondes planes

Le théorème de Bloch [1] stipule que dans un cristal parfait, à 0 K, les atomes sont arrangés de manière parfaitement périodique. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin, de sorte qu'en un point quelconque r , on peut écrire :

$$V_{eff}(\vec{R} + \vec{r}) = V_{eff}(\vec{r}) \quad (\text{II-1})$$

$$\Psi_i(\vec{R} + \vec{r}) = \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-2})$$

$$\rho(\vec{R} + \vec{r}) = \rho(\vec{r}) \quad (\text{II-3})$$

\vec{R} désigne un vecteur du réseau cristallin, le potentiel $V_{eff}(\vec{r})$, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et les fonctions d'ondes $\Psi_i(\vec{r})$.

Où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace :

$$\vec{R} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 \quad (\text{II-4})$$

La fonction d'onde (Ψ_i), en fonction des vecteurs de l'espace réciproque, peut alors s'exprimer :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II-5})$$

Avec, \vec{k} est le vecteur appartenant à l'espace réciproque, et caractérisant la fonction d'onde. Du fait de la symétrie de translation, seuls les vecteurs appartenant à la première Zone de Brillouin sont pris en compte, et $u_i(\vec{r})$ = fonction périodique, pouvant être développée en série de Fourier, c'est-à-dire sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes G sont ceux du réseau réciproque :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II-6})$$

On peut alors écrire la fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$ comme une somme d'ondes planes :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,k+G} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-7})$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes. Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée $E_{cut-Off}$ « Cutoff énergie ». Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur $K + G$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II-8})$$

Où m est la masse de l'électron. Plus $E_{cut-Off}$ est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

II.3. La méthode du pseudopotentiel

II.3.1. L'approximation du cœur gelé

Les propriétés physiques et chimiques d'un matériau sont déterminées par la nature des liaisons chimiques qui assurent sa cohésion. Ces liaisons sont formées principalement par les électrons de valence car ceux du cœur, localisées autour des noyaux sont presque inertes, car ils sont très peu sensibles au changement de l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Nous pouvons donc considérer que la configuration des électrons de cœur dans le solide est équivalente à celle des atomes isolés.

Ces considérations permettent de séparer les électrons de valence aux électrons du cœur et de regrouper ces derniers avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [2]. Le système que l'on traite à présent donc n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions" + électrons de valence}, où l'étude est limitée à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écrané par les électrons du cœur.

II.3.2. Les pseudopotentiels

La méthode des pseudopotentiels repose sur l'approximation du cœur gelé où l'idée principale est de geler les électrons de cœur et de ne traiter explicitement que les électrons de valence. Cette méthode donc remplace le potentiel effectif réel dans les équations de Kohn et Sham par un pseudopotentiel plus faible, qui représente le potentiel ressenti par les électrons de valence, et qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons du cœur. Cette méthode réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds. L'idée introduite par *Fermi* en 1934 [3] est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états du cœur qui présentent de fortes oscillations.

En pratique, les fonctions d'onde réelles Ψ_i représentant les électrons de valence qui sont appelées fonctions d'onde de valence «tous électrons», sont remplacés par des «pseudo-fonctions d'onde» Ψ_{pseudo} (figure (II.1)). Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou douces que celles des fonctions d'onde réelles, et elles peuvent de ce fait être représentées d'un nombre d'ondes planes très inférieur à celui nécessité dans le traitement des fonctions d'onde réelles. On définit le rayon de coupure r_c , le rayon de la sphère qui délimite la région du cœur. À l'extérieur de cette sphère ($r > r_c$) l'égalité $\Psi_{pseudo}(\vec{r}) = \Psi_i(\vec{r})$ est imposée. À l'intérieur ($r < r_c$), la forme de $\Psi_{pseudo}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'orthogonalisation des fonctions d'onde avec les états du cœur.

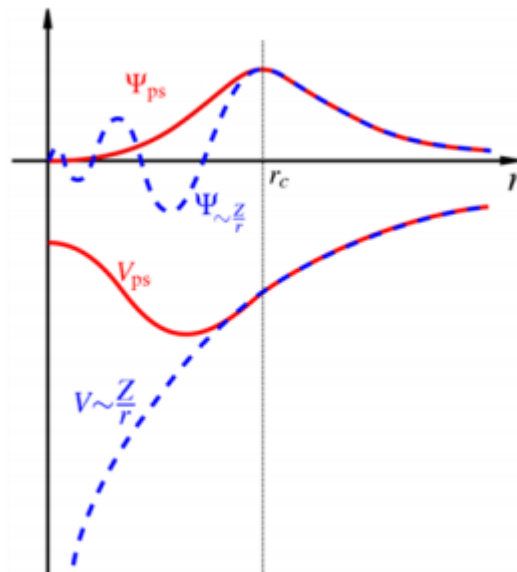


Figure (II.1) : Illustration schématique du potentiel réel en (Z/r) et du pseudopotential V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, Ψ_v et Ψ_{pseudo} respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure r_c est matérialisé par la ligne verticale en pointillés.

L'effet d'orthogonalisation aux états du cœur revient à extraire du potentiel réel la contribution rapidement variable de la région du cœur. Le pseudo potentiel est alors lentement variable [4]. La forme du pseudopotential est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [5]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons du cœur.

À l'extérieur de la région du cœur le pseudopotential et le potentiel réel doit être aussi identiques. Plus le rayon r_c sera élevé, plus les pseudo-fonctions d'onde et le pseudopotential seront lisses. La figure (II.1) illustre la « pseudisation » des fonctions d'onde de valence et du potentiel.

Il y a deux voies pour appliquer la méthode des pseudopotentials :

- La première utilise des données expérimentales (gaps d'énergie, par exemple) pour ajuster un certain nombre de paramètres nécessaire à la résolution du problème. On qualifie cette méthode d'empirique.
- La seconde résout directement le problème à partir des principes fondamentaux, sans apport de données expérimentales. Ce sont les méthodes dites *ab initio* [6].

Nous allons utiliser dans ce mémoire la méthode du pseudopotential ab initio basée sur les premiers principes de la mécanique quantique, où l'ajustement à l'expérience est remplacé par une résolution auto-cohérente (self-consistante) de l'équation de Schrödinger, qui ne nécessite que des paramètres libres tels que, paramètre du réseau et les numéros atomiques pour générer les pseudopotentiels. Cette nouvelle approche donne une possibilité de prédiction théorique de certaines propriétés physiques inconnues auparavant.

II.3.3. Méthode de Philips et Kleinman

Le développement de la méthode ondes planes orthogonalisées O.P.W [7] a donné naissance à la méthode des pseudopotentiels développée par Philips et Kleinman [8] et qui est considéré comme une extension de cette dernière, dans cette méthode, comme dans la méthode O.P.W, on utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états du cœur, la fonction d'onde de valence Ψ_K^V est donnée par la somme d'ondes planes φ_K^V et des états atomiques occupés du cœur φ_K^C :

$$\Psi_k = \varphi_k^V + \sum_c b_c \varphi_k^c \quad (\text{II-9})$$

La fonction Ψ_k devant être orthogonale aux états du cœur φ_k^c on a donc [9,10] :

$$\langle \varphi_k^c | \Psi_k \rangle = 0 \quad (\text{II-10})$$

$$\left\langle \varphi_k^c \left| \left(\varphi_k^V + \sum_c b_c \varphi_k^c \right) \right. \right\rangle = 0 \quad (\text{II-11})$$

$$\langle \varphi_k^c | \varphi_k^V \rangle + \left\langle \varphi_k^c \left| \sum_c b_c \varphi_k^c \right. \right\rangle = 0 \quad (\text{II-12})$$

$$-\langle \varphi_k^c | \varphi_k^V \rangle = +b \sum_c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^c \rangle \quad (\text{II-13})$$

$$b = -\langle \varphi_k^c | \varphi_k^V \rangle \quad (\text{II-14})$$

Puisque
$$\Psi_k = \varphi_k^V + \sum_c b_c \varphi_k^c \quad (\text{II-15})$$

Alors
$$\Psi_k = \varphi_k^V - \sum_c \varphi_k^c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^V \rangle \quad (\text{II-16})$$

La fonction Ψ_k vérifie l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (\text{II-17})$$

et le remplacement de l'expression (II-16) dans (II-17) donne:

$$H \left(\varphi_k^v - \sum_c \varphi_k^c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \right) = E_k \left(\varphi_k^v - \sum_c \varphi_k^c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \right) \quad (\text{II-18})$$

$$H \varphi_k^v - H \sum_c \varphi_k^c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle = E_k \varphi_k^v - E_k \sum_c \varphi_k^c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \quad (\text{II-19})$$

On a $H \varphi_k^c = E_k^c \varphi_k^c$ (II-20)

Donc

$$H \varphi_k^v - E_k^c \varphi_k^c \sum_c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle = E_k \varphi_k^v - E_k \varphi_k^c \sum_c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \quad (\text{II-21})$$

$$H \varphi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \varphi_k^c = E_k \varphi_k^v \quad (\text{II-22})$$

Avec

$$V_R \varphi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \varphi_k^c \quad (\text{II-23})$$

L'écriture condensée de l'équation (II-22) donne :

$$H \varphi_k^v + V_R \varphi_k^v = E_k \varphi_k^v \quad (\text{II-24})$$

$$(H + V_R) \varphi_k^v = E_k \varphi_k^v \quad (\text{II-25})$$

Puisque $H = \frac{P^2}{2m} + V_c$ (II-26)

Alors $\left(\frac{P^2}{2m} + V_c + V_R \right) \varphi_k^v = E_k \varphi_k^v$ (II-27)

V_c est un potentiel négatif attractif du cœur et V_R est un potentiel positif répulsif.

La somme $V_p = V_c + V_R$ donne le pseudopotentiel dont l'intensité est généralement faible.

Notons que dans l'équation (II-26) φ_k^v est la pseudo fonction d'onde, cependant, la valeur de l'énergie $E_k = E(k)$ correspond à la vraie énergie propre de ψ_k .

II.3.4. Pseudopotentiels ab initio

Dans ce paragraphe nous exposons brièvement les pseudopotentiels ab initio. Il existe deux types fondamentaux de pseudopotentiels ab initio, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients, à savoir :

- Les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [11].
- Le pseudopotentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [12].

II.3.4.1. Pseudopotentiels à norme conservée

Ces pseudopotentiels conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible et en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon de coupure r_c choisi auparavant. Ces fonctions appelées pseudofonctions propres, doivent être identiques aux vraies fonctions d'ondes de valences au-delà de r_c . Cependant elles sont moins oscillatoires que les vraies fonctions d'ondes et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs \vec{K} très inférieurs à celui requis dans le traitement des vraies fonctions d'onde. Le potentiel du cœur ionique est dit dur tandis que le pseudopotentiel est plus doux et de préférence transférable. Le terme doux signifie que le développement des pseudofonctions d'onde de valence peut se faire en utilisant peu d'ondes planes, et la transférabilité est liée à la reproduction des valeurs et vecteurs propres atomiques d'autres configurations de manière précise par un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée.

Si le pseudopotentiel est tel que la charge intégrée dans la région du cœur ionique correspondant à celle de la pseudofonction d'onde est égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c , le potentiel est dit à norme conservée [11]. Notons que pour $r < r_c$ les pseudofonctions d'ondes diffèrent des fonctions d'ondes réelles, mais leurs normes sont prises comme identiques, comme suit :

$$\int_0^{r_c} \Psi^{*ps}(\vec{r}) \Psi^{ps}(\vec{r}) \overline{r^2 d\vec{r}} = \int_0^{r_c} \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) \overline{r^2 d\vec{r}} \quad (\text{II-28})$$

Dans cette équation, les fonctions d'ondes sont exprimées en fonction des états atomiques de référence, et cela entraîne une symétrie sphérique. Il faut noter que la fonction d'onde et la valeur propre associée sont variables en fonction du moment angulaire l . Ce type de pseudopotentiels est dit « semi-local » car un $V^{ps}(\vec{r})$ différent est généré pour chaque valeur de l .

II.3.4.2. Pseudopotentiels ultra-doux (USPP)

En pratique, la synthèse d'un pseudopotentiel avec conservation de la norme présentant une faible énergie cinétique de coupure n'est pas toujours possible [13,14], en particulier pour des éléments comme les atomes des premières lignes du tableau périodique et les éléments présentant des électrons d ou f. Les métaux de transition, les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels le traitement explicite des états intermédiaires 'semicore states' comme états de valence est en général indispensable, conduisent à des pseudopotentiels très 'durs' qui

présentent une faible transférabilité. La solution à ce problème a été proposée par Vanderbilt [12] grâce aux pseudopotentiels dits 'ultradoux' ('ultrasoft'), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est supprimée, puis généralisée par Bloch [15] par l'approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW 'Projector Augmented Waves'.

En 1990, Vanderbilt [12] a introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudofonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tout électrons au-delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus doux possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit.

L'utilisation de des pseudopotentiels ultrasoft permet de diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires aux calculs et par conséquent de conserver un temps de calcul raisonnable.

II.4. Code du calcul : Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation des matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudopotentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves).

Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules.

Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudopotentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancées les corrections de Hubbard U, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

II.4.1. Simulations de base [16,17]

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous citons :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales.
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire ab initio.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), afin de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion des phonons, les interactions électrons-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouges ...etc.
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Bien sûr, Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de développement, tel que la TDFT.

II.4.2. PWscf

Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme PWscf ; celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode du pseudopotentiel et les ondes planes [18]. L'algorithme implémente les pseudopotentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (Projector Augmented Waves). Pour le potentiel d'échange-corrélation, PWscf peut utiliser la GGA et la LDA, incluant la polarisation de spin et le traitement du magnétisme non-colinéaire, comme par exemple le magnétisme induit par des effets relativistes (interaction spin-orbite) ou en présence d'interactions magnétiques complexes (ex. la présence de frustration). La convergence s'obtient via la méthode de Broyden [19], l'échantillonnage de la première *Zone de Brillouin* (BZ) en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul.

II.4.3. Fichiers d'entrée

Les fichiers d'entrée de Quantum-ESPRESSO suivent un certain format, spécifié dans [20] après conversion des fichiers.cif qui spécifient la structure du cristal, on obtient un canevas de fichier d'entrée, qu'il faut compléter. En particulier,

- ❖ Il faut ajouter au début une section de contrôle destinée aux calculs SCF :

```
&control
title = 'Titre',
calculation = 'scf',
pseudo_dir = './pseudo'
prefix = 'Prefix',
verbosity = 'high',
wf_collect = .true.,
max_seconds = NN
/
```

Le paramètre `title` est simplement un titre repris dans le fichier de sortie. `Calculation` indique le type de calcul que l'on veut faire et on remplacera `scf` par `relax` si l'on désire qu'une optimisation de la position des atomes soit réalisée (sans changer la maille) ; `pseudo_dir` précise où se trouvent les pseudopotentiels par rapport à l'emplacement courant et `prefix` donne un préfixe qui sera utilisé pour les fichiers de sortie.

Positionner `verbosity` à `high` peut être utile en cas de problèmes.

Pour des calculs parallèles et/ou sur des clusters, le paramètre `wf_collect` permet de reprendre un calcul sur un pool de processeurs différent, mais implique la création d'un (gros) fichier avec les résultats, donc d'un nombre supérieur d'écritures. `max_seconds` permet d'indiquer un temps maximal d'exécution : une fois celui-ci atteint, le calcul est arrêté proprement et pourra être repris ultérieurement en ajoutant une ligne `restart_mode = 'restart'`.

- ❖ Il faut compléter la section `&SYSTEM` pour ajouter un paramètre `ecutwfc`.
- ❖ Il faut ajouter une section `&electrons`. Il se produit une erreur si cette section est absente, mais nous nous contentons d'y remettre les valeurs qui sont normalement celles par défaut selon :

```
&electrons
mixing_beta = 0.7,
diagonalization = 'david',
/
```

- ❖ Une section `&ions` est nécessaire si l'on a indiqué `relax` comme valeur pour le calcul dans la section `&control`, mais l'on peut se contenter de reprendre des valeurs par défaut :

```
&ions
```

```
ion_dynamics = 'bfgs',
```

```
ion_positions = 'default',
```

```
/
```

- ❖ Dans la section `ATOMIC_SPECIES`, il faut spécifier les pseudopotentiels à utiliser.
- ❖ Il faut ajouter une section pour définir les k-points, par exemple :

```
K_POINTS automatic
```

```
8 8 8 0 0 0
```

Dans tous les cas, il existe bien d'autres paramètres non listés ici. Le lecteur se reportera aux références sus-citées si nécessaire.

Références

- [1] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics. Saunders College Publishing, Florida*, (1976).
- [2] U.V. Barth, C.D. Gelatt, *Phys. Rev. B* 21, 222 F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928)
- [3] E. Fermi, *Il Nuovo Cimento* 11 (1934) 157.
- [4] H. Mathieu, *5e édition, Dunod, Paris*, (2004).
- [5] Y. Pouillon, *Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I* (2002).
- [6] C. Ngo et H. Ngo, *Dunod, Paris* (2003).
- [7] D. R. Hamman, M. Schlüter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1981) 1494.
- [8] J.C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287
- [9] M.L. Cohen and V. Heine, *In Solid States Physics.* 24 (1970) 249.
- [10] R. W. Shaw and W. A. Harrison, *Phys. Rev.* 163 (1967) 604.
- [11] D. R. Hamann, M. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [12] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.
- [13] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schuller, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4199.
- [14] G.J. Kerker, *Phys. C*13 (1980) L189.
- [15] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [16] A. Davidov, *Théorie du solide* (1980).
- [17] P. Giannozzi and all. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 21(39) (2009) 395502.
- [18] A pseudopotential plane waves program (pwscf) and some case studies, volume 67. *Lecture Notes in Chemistry.* (1996).
- [19] D. D. Johnson. Modi_ed broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Phys. Rev. B* 38 (1988) 12807-12813.
- [20] Input File Description: Program: pw.x / PWscf / Quantum Espresso. http://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/Doc/INPUT_PW.html.

Chapitre III

L'oxyde de Nickel (NiO)

III.1. Introduction

Les oxydes de métaux de transition de la première rangée font partie des séries des matériaux les plus intéressants, présentant de grandes variations dans les propriétés physiques liées à la structure électronique. Tels que l'oxyde de nickel, l'un des semi-conducteurs antiferromagnétiques les plus favorisés et constitue la base de la vaste gamme d'applications. En conséquence, il a fait l'objet de nombreuses recherches expérimentales et théoriques au cours des dernières années.

III.2. L'oxyde de Nickel (NiO)

Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux qui combinent à la fois une conductivité électrique et une transparence optique dans le visible (large gap). L'existence des matériaux montrant simultanément ces deux propriétés a été connue pendant plusieurs années. En effet, le premier rapport est sur (*CdO*) qui a été réalisé par Badeker en 1907 [1].

Plusieurs matériaux TCO ont été découverts ensuite, citons en particulier l'oxyde de Zinc (*ZnO*), l'oxyde d'indium *In₂O₃*, et l'oxyde d'étain *SnO₂*. Durant les premières années les TCO se présentent comme des semi-conducteurs dégénérés de type *n* et donc leurs utilisations ont été limitées aux applications passives. La découverte récente des matériaux conducteurs et transparents de type *p*, a ouvert la porte au développement des dispositifs électroniques actifs basés entièrement sur ces matériaux [2].

Parmi ces oxydes, l'oxyde de Nickel (*NiO*), qui est un composé binaire du groupe (VIII-VI) constitue un matériau important à cause de ses propriétés exceptionnelles tel que son large gap optique (bande interdite) direct de l'ordre de 3.6-4 eV [3]. La figure (III.1) montre le nombre de publications publiées (2000-2015) concernant l'étude sur le *NiO*.

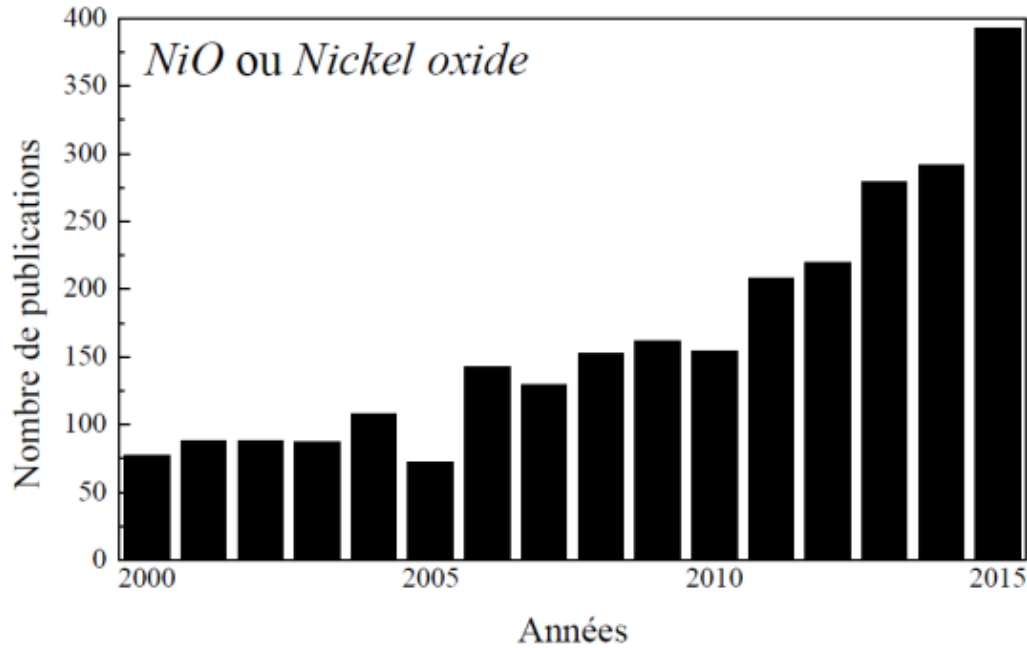


Figure (III.1) : Nombre de publications comportant le mot-clé « *NiO* ou Nickel oxyde » dans leur titre dans la page du site web science direct depuis 2000 à 2015 [4].

L'oxyde de Nickel connu sous le nom de (bunsénite) [5] est un oxyde très acide amélioré à doux. Il se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus ou moins noire. L'oxyde de nickel de type granuleux (oxyde de nickel vert), appelé aussi protoxyde de nickel [6]. L'oxyde de nickel est un matériau de transition métallique et antiferromagnétique, bien étudié qui se constitue des électrodes positives cellules, applications antibactériennes. L'oxyde de nickel présente une sous structure (cubique face centré, hexagonal), une thermodynamique stabilité, excellente stabilité chimique, le *NiO* est un matériau anodique et potentiel positive

III.3. Propriétés générales de *NiO*

III.3.1. Propriétés cristallographiques et structurales

La structure cristallographique d'oxyde de nickel est représentée sur la figure III.2. Ce composé se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type *NaCl* [7].

Son paramètre cristallin est de l'ordre de $a = 4.177 \text{ \AA}$ et sa densité volumique est 6.72 g/cm^3 [8]. Cette structure cubique est composée de deux sous réseaux similaires *A* et *B* de telle sorte que tout atome du sous réseau *A* n'a que des voisins appartenant au sous réseau *B* et inversement.

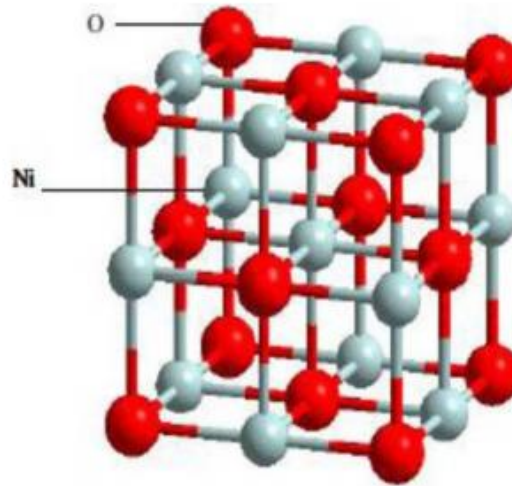
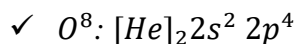


Figure (III.2) : Structure CFC de l'oxyde de nickel [9-10].

III.3.2. Propriétés électroniques

Les structures électroniques de l'oxygène et du nickel constituant le semi-conducteur *NiO* sont :



La structure de bandes de *NiO* est représentée sur la Figure (III.3).

L'oxyde de nickel est parmi les métaux de transition. La propriété magnétique de ce composé est due à l'existence de la bande *d*. La bande *d* peut contenir *n* totale de 10 électrons et sa largeur est de l'ordre de 5 eV. Le niveau d'énergie de sous couche électronique *3d* responsable du magnétisme était légèrement supérieur à celui de la sous couche de conduction *4s* [11].

Les bandes *d* majoritaire et minoritaire se recouvrent à cause de la faiblesse de l'échange intraatomique. De plus, la bande *2p* de l'oxygène se mélange (superpose) avec le bas de la bande *d* majoritaire de sorte que la séparation entre les deux sous-bandes majoritaires disparaît. Cependant, le gap persiste entre les deux sous-bandes *d* minoritaires ($\approx 0,4$ eV) et se révèle d'une importance essentielle pour expliquer le comportement Semi-conducteur de *NiO* [12].

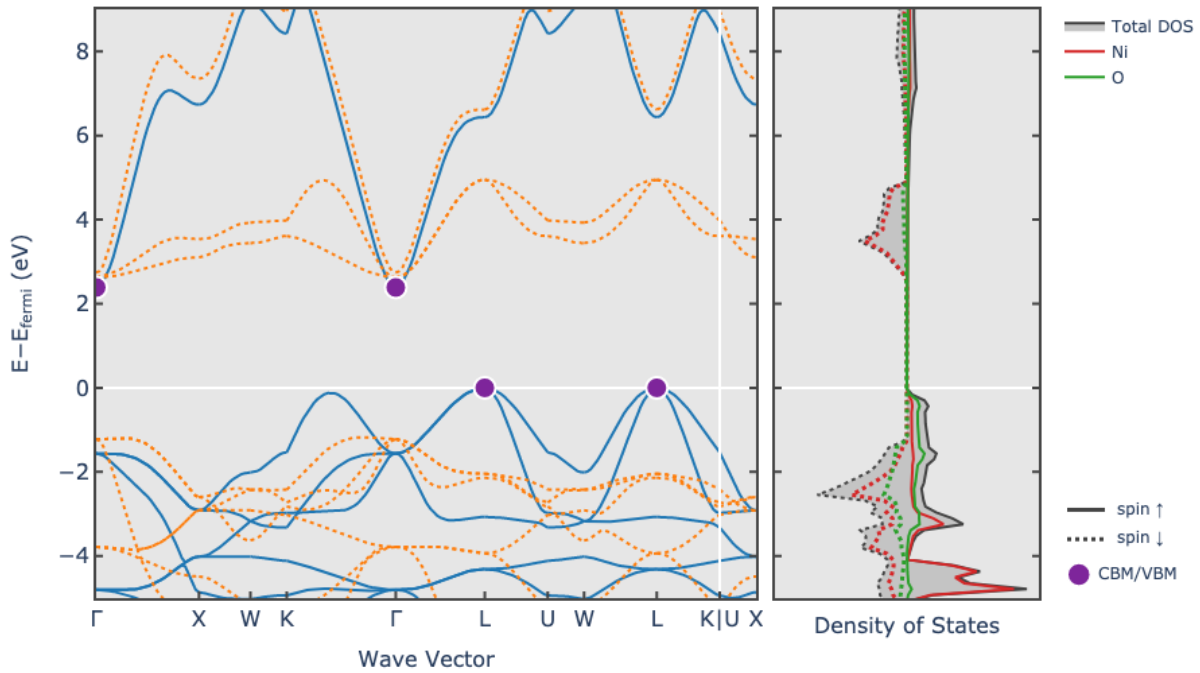


Figure (III.3) : Structure de bandes de spin polarisé de *CFC-NiO* suivant les principales directions de symétrie [11].

III.3.3. Propriétés électriques

L'oxyde de nickel est un matériau semi-conducteur de type *p* [7,13]. Des études ont montré que la conductivité varie entre $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 500 K et $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 30K [14]. On présente sur le tableau suivant des résultats expérimentaux concernant les propriétés électriques de *NiO* [7]. Le film de *NiO* sous sa forme stœchiométrique (*NiO*) est un isolant avec une très forte résistivité à la température ambiante.

Tableau (III.1) : Quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel [9, 13, 15,16].

Conductivité $\sigma (\Omega\text{cm})^{-1}$	0.1-1 ≤10 [15]
Mobilité $\mu (\text{cm}^2 / \text{V.s})$	0.1-1 [16]
Densités électroniques $N (\text{cm}^3)$	10¹⁸ - 10¹⁹ [16]
Energie de bande interdite $E_g (\text{eV})$	3.5 - 4 [9]
Constante diélectrique $\epsilon (\text{F/m})$	11.9 [9]

III.3.4. Propriétés optiques

Le composé *NiO* est un semi-conducteur transparent au rayonnement ultraviolet (UV), visible et proche infrarouge [17]. La bande interdite optique a été estimée à environ 4 eV, et l'indice de réfraction à 2.33 à des photons d'énergie 2 eV [18].

Zhao et al [19] ont été constaté que les couches minces de *NiO* qui sont déposées par voies électrochimiques et dopées avec *Cu* présentent de bonnes propriétés électro-chromiques par rapport à la couche *NiO* non dopé ; une variation de la transmittance entre l'état décoloré et l'état coloré est notée à environ 80% dans la gamme de longueur d'onde de 350-600 nm.

III.4. Production de *NiO*

L'oxyde de nickel *NiO* peut être préparé par plusieurs méthodes [20] :

- La méthode la plus simple et la plus réussie de préparation est par pyrolyse d'un alliage des composés de nickel (II) tels que l'hydroxyde, le nitrate et le carbonate, ce qui donne une poudre vert clair.
- La synthèse de *NiO* par chauffage de nickel au-dessus de 400 °C, la poudre de nickel réagit avec l'oxygène pour donner de *NiO*.
- Dans certains procédés industriels, l'oxyde de nickel est réalisé par chauffage d'un mélange de poudre de nickel et de l'eau à 1000 °C, la vitesse de cette réaction peut être augmentée par l'ajout de *NiO*.
- La synthèse de l'oxyde de nickel par chauffage le métal (*Ni*) aux présences de l'oxygène (peut produire une poudre gris/noire qui indique la non-stœchiométrie).

III.5. Les applications de *NiO*

Ils sont utilisés dans les appareils électriques, les céramiques colorantes, les batteries et les catalyseurs de réaction chimique [21].

NiO a une variété d'applications et des applications spécialisées généralement dans la distinction entre « chimique », qui est un matériau relativement pur pour des applications spéciales, et « qualité métallurgique », qui est principalement utilisé pour la production d'alliages.

Références

- [1] K. Badeker, *Ann. Phys. (Leipzig)* 22 (1907) 749.
- [2] R L. Hoffman, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 733.
- [3] H. L. Chen, Y. M. Lu, W. S. Hwang, 498 1-2 (2006) 266-270.
- [4] L. Herissi, *Thèse de doctorat en sciences, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi (Algérie)* (2016).
- [5] J. Tauc, *Plenum, London* (1974).
- [6] E. Avendano, L. Berggren, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, A. Azens, *Thin Solid Films*, 496 (2006) 30-36.
- [7] H. Benzarouk, *Mémoire de magister, Université d'Annaba (Algérie)* (2008).
- [8] S. Perusin, *Thèse de doctorat, Université Toulouse* (2004).
- [9] S. Pevedic, *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI (France)* (2007).
- [10] A. Bouzoubaa, *Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (France)* 2008.
- [11] M. Belkhir, *Thèse de doctorat, Université de Metz* (1988).
- [12] M. Gerl. Jean–Paul, *Tome 8 Presses. Polytechniques et Universitaires Romondes.*
- [13] B. A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc, J.C. Bernède, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 90 (2006) 1381–1392.
- [14] Esteban Damian Avendanosoto, *Thèse de doctorat, Acta univrsitatis up Saliensis Uppsala* (2004).
- [15] R. L. Huffman, *Thèse de Master, Université Oregon State* (2002).
- [16] H. Sato, T. Minami, S.Takata and T. Yamada, *Thin Solid Films.* 236 (1993) 27– 31.
- [17] A. Venter, J. R. Botha, *South African Journal of Science* 107 (2011) 1-6.
- [18] P. kofstad, *oxidation of metals*, 44 (1995) 3-27.
- [19] L. Zhao, G. Su, W. Liu, L. Cao, J. Wang, Z. Dong, M. Song, *Applied surface science*, 257 (2011) 3974-3979.
- [20] T. Adhikari, S.R. Bobbara, J.M. Nunzi, O. Lebel, *Org Electron.* 53 (2018) 74.
- [21] M.B. Amor, A. Boukhachem, K. Boubaker, M. Amlouk, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27 (2014) 994-1006.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Le but de notre travail est l'étude de l'effet du paramètre de Hubbard sur les propriétés structurales telles que (le paramètre de réseau, le module de compressibilité) et électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états) de l'oxyde de nickel *NiO* dans les deux phases : hexagonale *H-NiO* et cubique *C-NiO*.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code Quantum ESPRESSO [1-3]. Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme **Pwscf** ; celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode du pseudo-potential et des ondes planes. L'algorithme implémente les pseudo-potentiels ultrasoft (USPP) [4]. Pour le potentiel d'échange-corrélation, **PWscf** utilise les deux approximations GGA [5] et GGA+U ou *U* est le paramètre de la répulsion électrostatique dans l'Hamiltonien de Hubbard [6].

Les paramètres structuraux ont été déterminés à l'aide de l'algorithme de quasi-newton de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [7], avec les seuils suivants pour les structures convergées, changement d'énergie par atome inférieur à 5.10^{-6} eV, force résiduelle inférieure à 0.01 eV / Å, contrainte inférieure à 0.03 GPa et déplacement des atomes lors de l'optimisation de la géométrie inférieure à 0.0005 Å.

L'échantillonnage de la *Zone de Brillouin (BZ)* en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ du pack Monkhorst [8] ont été utilisés pour le champ auto-cohérent et la densité des calculs d'état. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calculs.

IV. 2. Détails du calcul

Quantum ESPRESSO [1-3] est une suite de codes de calculs, pour les structures électroniques et la modélisation des matériaux, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels **PP-PW**. Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules.

Quantum ESPRESSO [1-3] peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPP) [9], Ultrasoft (USPP) [4]. Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont

disponibles (LDA [10], GGA [5], ou plus avancées les corrections de Hubbard U [6], meta-GGA [11-14] et les fonctionnelles hybrides [15-18]).

Pour le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [5].
- L'approximation du GGA+ U où U est le paramètre de la répulsion électrostatique dans l'hamiltonien de Hubbard (Anisimov et al (1991)) [6].

La configuration électronique de chaque élément est :

- ✓ Ni^{28} : $[Ar]_{18} 4s^2 3d^8$
- ✓ O^8 : $[He]_2 2s^2 2p^4$

Les états Ni : $4s^2 3d^8$, O : $2s^2 2p^4$ ont été traités comme des états de valence.

IV.2.1. Simulations de base [19]

Parmi les simulations de base qui pouvant être réalisées avec le code Quantum ESPRESSO, nous citons :

- ❖ Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales.
- ❖ Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- ❖ L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- ❖ Dynamique moléculaire *ab-initio*.
- ❖ Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT) qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion des phonons, les interactions électrons-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouges ...etc.
- ❖ Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Bien sûr, le code Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de développement, tel que la TDFT.

IV.2.2. L'algorithme du PWSCF

IV.2.2.1. Préparation des fichiers d'entrée (input file)

C'est un fichier écrit en langage fortran avec un éditeur de texte approprié englobant tous les paramètres physiques des matériaux à étudiés tel que le paramètre de maille (celldm), l'énergie de coupure (ecutrho), les pseudo-potentiels PP utilisés dans le calcul ainsi leurs type (GGA ou GGA+ U), les méthodes de calcul de la densité électroniques, les positions et les

masses atomiques de chaque élément et enfin les vecteurs d'ondes K de la première Zone de Brillouin.

Le fichier input est indispensable pour le lancement de calcul. Nous donnons un exemple des fichiers utilisés dans le calcul des énergies d'équilibre :

a) Fichier input pour C- NiO (scf.in)

```
&CONTROL
calculation = "scf "
max_seconds = 8.64000e+04
pseudo_dir = "C:\Users\refice\burai\pseudopot"
/
&SYSTEM
a = 4.21662e+00
angle1(1) = 0.00000e+00
angle2(1) = 0.00000e+00
degauss = 1.00000e-02
ecutrho = 5.00000e+02
ecutwfc = 5.00000e+01
ibrav = 1
nat = 8
nspin = 2
ntyp = 2
occupations = "smearing "
    smearing = "gaussian"
starting_magnetization(1) = 1.00000e+00
    starting_magnetization(2) = 0.00000e+00
/
&ELECTRONS
conv_thr = 1.00000e-06
electron_maxstep = 200
mixing_beta = 4.00000e-01
startingpot = "atomic "
    startingwfc = "atomic+random"
/

{K_POINTS {automatic
0 0 0 8 8 8

ATOMIC_SPECIES
Ni 58.69340 Ni.pbe-nd-rrkjus.UPF
O 15.99940 O.pbe-rrkjus.UPF

{ATOMIC_POSITIONS {crystal
Ni 0.000000 0.000000 0.000000
Ni 0.000000 0.500000 0.500000
Ni 0.500000 0.000000 0.500000
Ni 0.500000 0.500000 0.000000
O 0.500000 0.000000 0.000000
O 0.500000 0.500000 0.500000
O 0.000000 0.000000 0.500000
O 0.000000 0.500000 0.000000
```

b) Fichier input pour H- NiO (scf.in)

```

&CONTROL
  calculation = "scf "
  max_seconds = 8.64000e+04
  pseudo_dir = "C:\Users\refice\.burai\pseudopot"
/
&SYSTEM
  a                = 2.92484e+00
  angle1(1)       = 0.00000e+00
  angle2(1)       = 0.00000e+00
  c                = 3.44226e+00
  degauss         = 1.00000e-02
  ecutrho         = 5.00000e+02
  ecutwfc         = 5.00000e+01
  ibrav           = 4
  nat             = 2
  nspin           = 2
  ntyp            = 2
  occupations     = "smearin "
  smearing        = "gaussian "
  starting_magnetization(1) = 1.00000e+00
  starting_magnetization(2) = 0.00000e+00
/
&ELECTRONS
  conv_thr        = 1.00000e-06
  electron_maxstep = 200
  mixing_beta     = 4.00000e-01
  startingpot     = "atomic "
  startingwfc     = "atomic+random"
/
K_POINTS {automatic}
0 0 0 12 12 12
ATOMIC_SPECIES
Ni  58.69340 Ni.pbe-nd-rrkjus.UPF
O   15.99940 O.pbe-rrkjus.UPF
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
Ni  0.000000 0.000000 0.000000
O   0.000000 0.000000 0.500000

```

IV.2.2.2 Interface graphiques : *Burai* [20]

Il existe plusieurs interfaces graphiques conçues pour le Quantum-ESPRESSO, le *Burai* [20] reste le mieux adapté et utilisé. *Burai* est une interface utilisateur graphique pour les programmes PWscf de la suite intégrée des codes de Quantum-ESPRESSO pour les calculs de la structure électronique et la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique.

Burai offre la possibilité de prendre en charge presque tous les programmes de PWscf tel que : pw.x, neb.x, ph.x, pp.x, projwfc.x, bands.x, dos.x, d3.x et ld1. x.

Cela signifie que *Burai* peut "créer" ou "éditer" des fichiers d'entrée existants pour ces programmes. En outre, il est possible d'exécuter les programmes **PWscf** à l'aide de *Burai*.

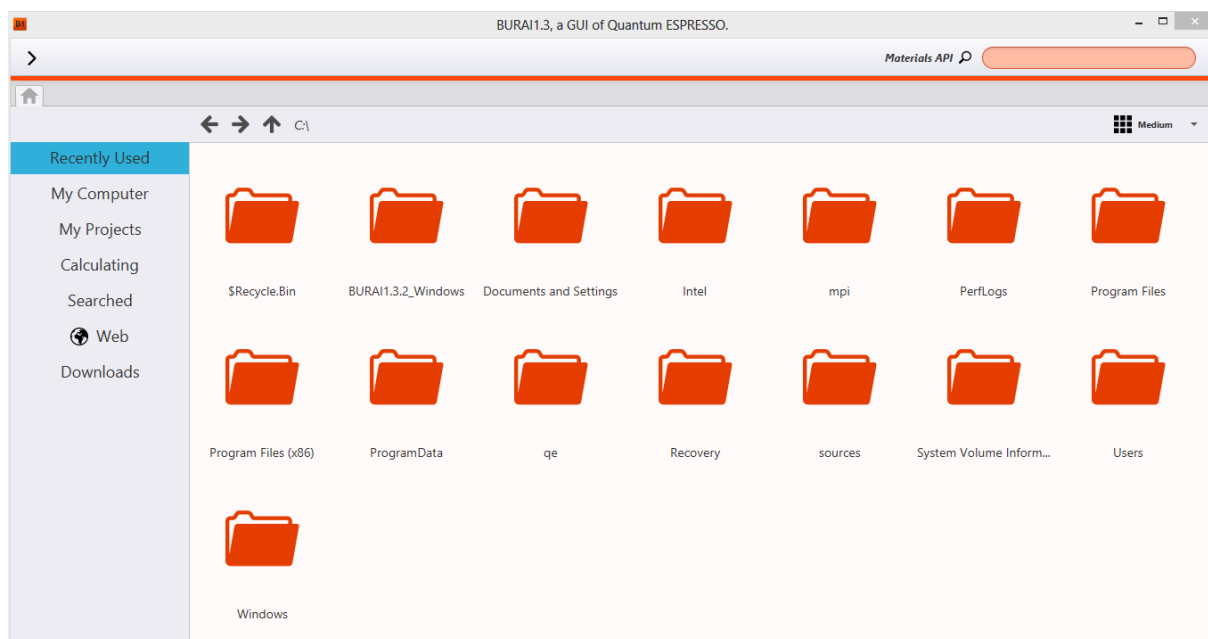


Figure (IV.1) : Fenêtre de l'interface utilisateur graphique *Burai*

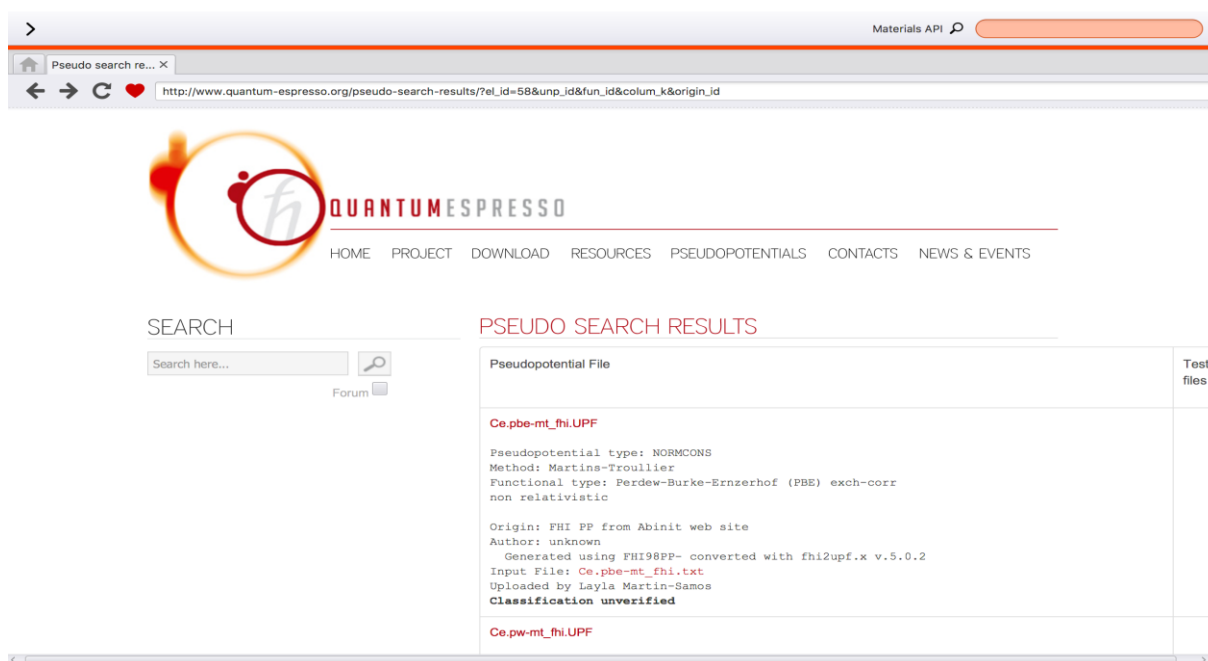


Figure (IV.2) : Obtenir des pseudopotentiels à partir du site Web de QE.

IV.3. Les propriétés structurales

L'oxyde de nickel NiO se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc) de type $NaCl$ (Rock-Salt). Le paramètre de maille est de $a = 4.177 \text{ \AA}$ soit 18% plus grand que celui du nickel métallique [21]. Le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ (N° 225) dans les positions de Wyckoff [22] se présentent sous la forme suivante :

Ni : $2a (0, 0, 0), (0,5, 0,5, 0,5)$

O : $2b (0,25, 0,75, 0,25), (0,75, 0,25, 0,75)$

Le moment magnétique final est égal à : $0.000 \mu_B$

Pour la structure hexagonale : Le paramètre de maille est de $a = b = 2.9284 \text{ \AA}$ et $c = 3.4422 \text{ \AA}$ [23]. Le groupe d'espace est $P6/mmm$ (N° 191) dans les positions de Wyckoff se présentent sous la forme suivante :

Ni : $a (0, 0, 0)$, O : $b (0, 0, 0, 5)$ [23]

IV.3.1. Convergence de l'énergie de coupure (e-Cut-Off), et l'échantillonnage de la première Zone de Brillouin NK_{point}

Pour un paramètre de maille de référence, nous effectuons une première étude afin de déterminer l'influence de l'énergie de coupure (e-Cut-Off), et l'échantillonnage de la première Zone de Brillouin NK_{points} , sur la précision et la stabilité des résultats. Le paramètre de maille pris comme référence nous permet de situer la limite de l'influence de l'énergie de coupure sur l'énergie minimale de notre système.

Dans cette partie nous avons testé la convergence de l'énergie totale par rapport au paramètre de coupure (e-Cut-Off) et par rapport à la grille d'échantillonnage de la première Zone de Brillouin NK_{points} pour l'oxyde de nickel NiO dans les deux phases hexagonale $H-NiO$ et cubique $C-NiO$.

Nous avons tracé les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de e-Cut-Off et K_{point} pour pouvoir fixer la valeur du paramètre de coupure et déterminer le nombre de point K dans la première Zone de Brillouin. Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale de l'oxyde de nickel NiO dans les deux phases hexagonale $H-NiO$ et cubique $C-NiO$ en utilisant les approximations GGA et GGA+U.

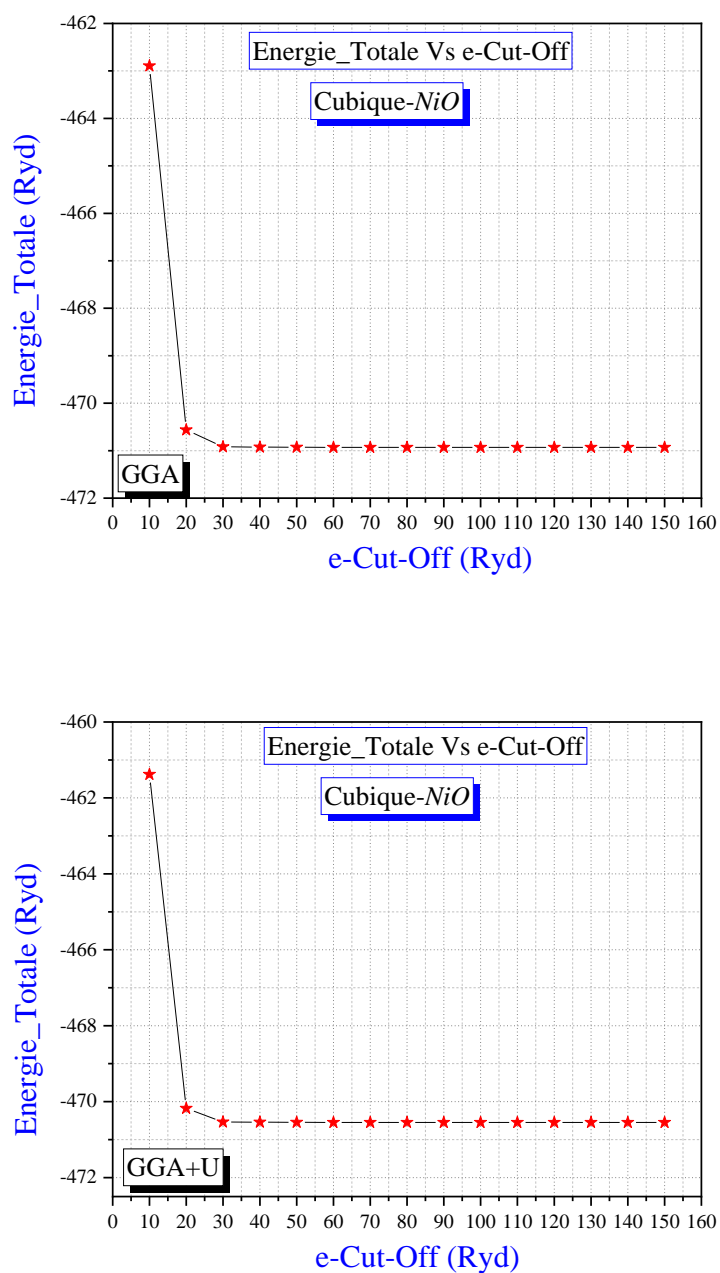


Figure (IV.3) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) de l'oxyde de nickel NiO dans la phase cubique $C-NiO$ à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.

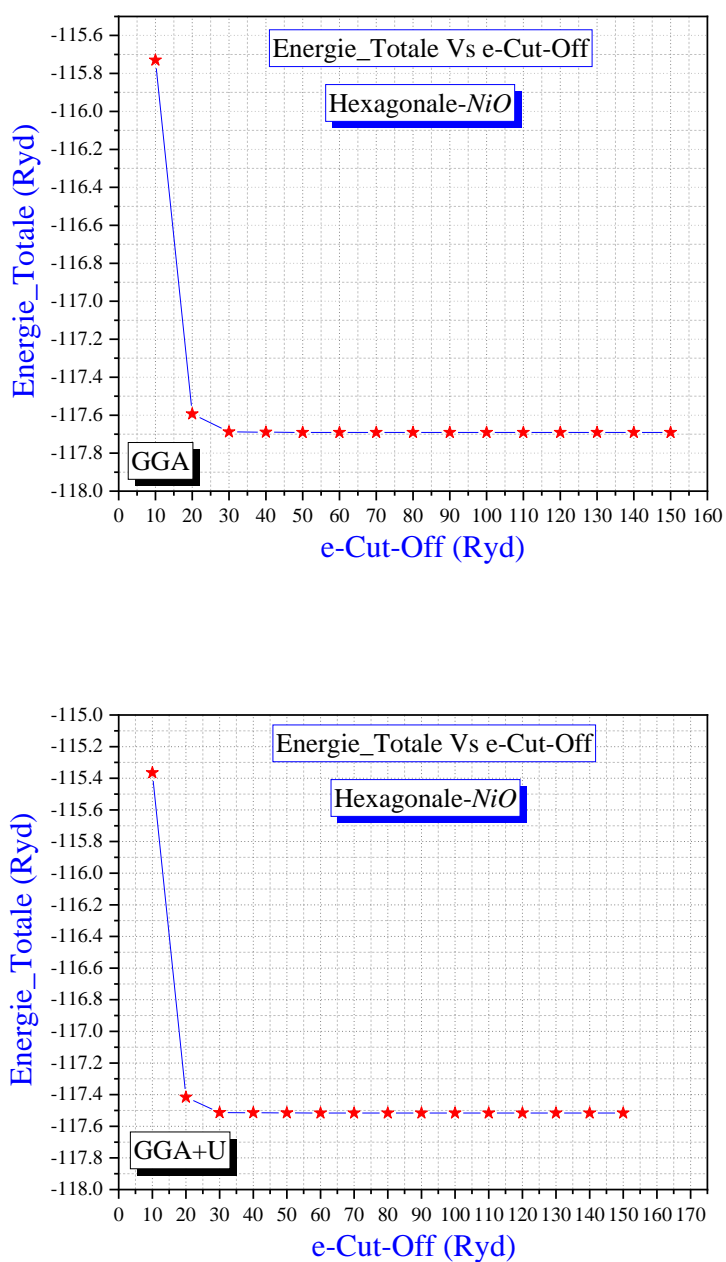


Figure (IV.4) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) de l'oxyde de nickel NiO dans la phase hexagonale $H-NiO$ à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.

La Figure (IV.3) montre que dans la phase cubique : l'énergie du système se stabilise dans la valeur de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) de 50 Ryd dans les deux approximations GGA et GGA+U, que nous estimons être un bon compromis entre ressources et précision de calculs.

La Figure (IV.4) montre que dans la phase hexagonale : l'énergie du système se stabilise dans la valeur de l'énergie de coupure de 40 Ryd dans les deux approximations GGA et GGA+U que nous estimons être un bon compromis entre ressources et précision de calculs.

L'autre paramètre de calcul à optimiser est l'échantillonnage (maillage) de la première *Zone de Brillouin* c.-à-d., la densité de points K définis dans la première *Zone de Brillouin*. Nous traçons alors l'évolution de l'énergie du système en fonction du nombre de points K dans une direction de l'espace (Figure (IV.5) et Figure (IV.6)).

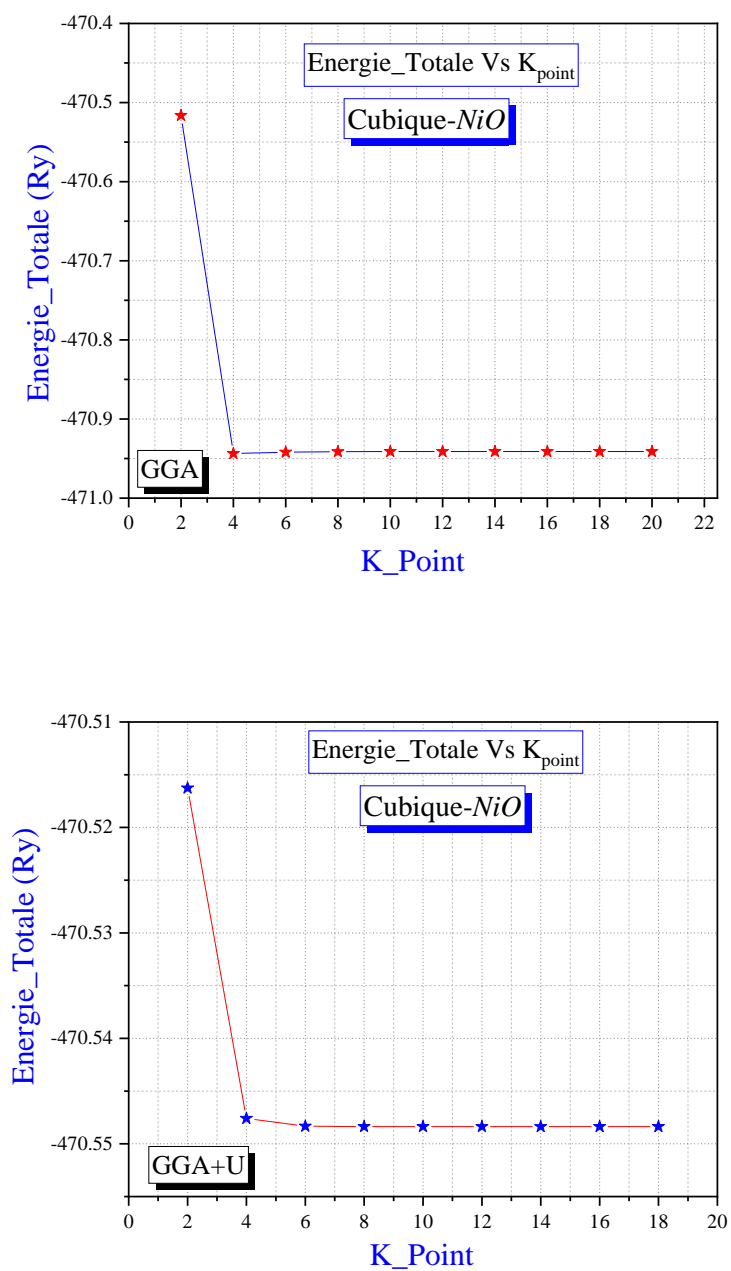


Figure (IV.5) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points K de l'oxyde de nickel NiO dans la phase cubique $C-NiO$ à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.

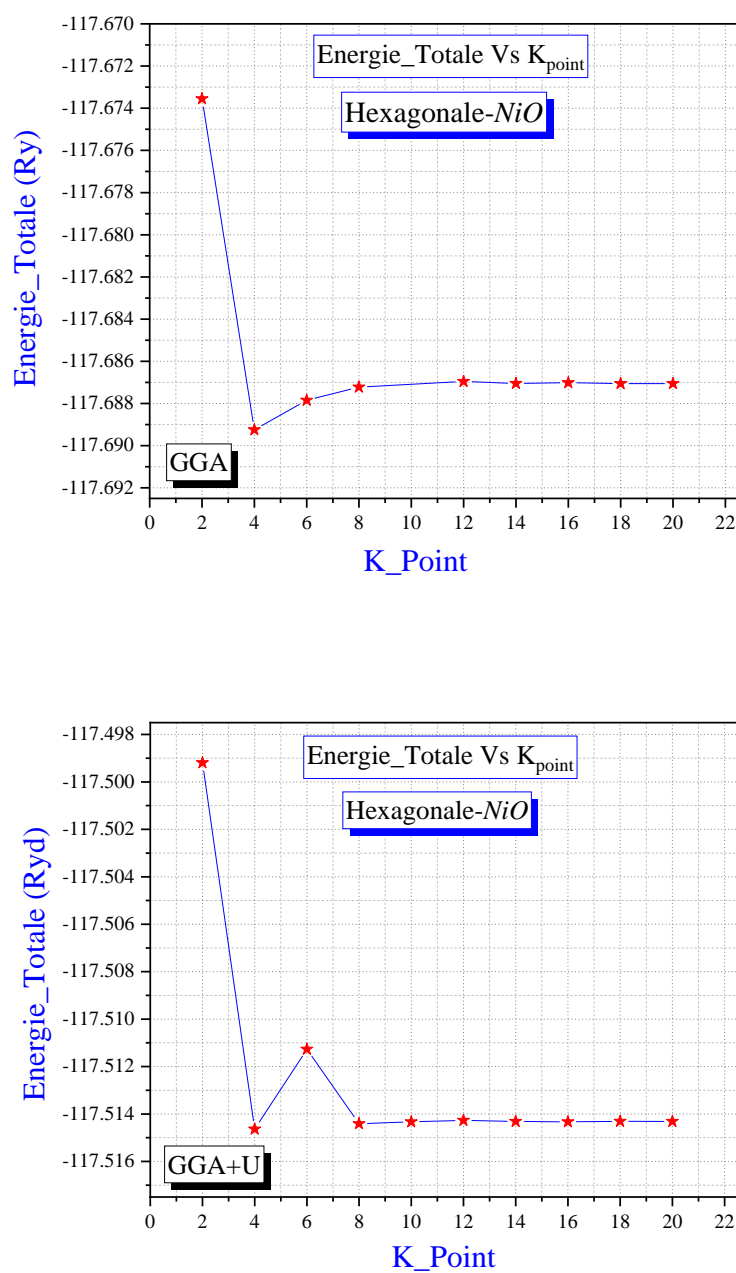


Figure (IV.6) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points K de l'oxyde de nickel NiO dans la phase hexagonale $H-NiO$ à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.

Pour la structure cubique : on voit bien que le système atteint très vite la stabilité, nous choisissons de fixer la densité des points K à $(8 \times 8 \times 8)$ dans les deux approximations GGA et GGA+U (Figure (IV.5)).

Pour la structure hexagonale : à l'aide de l'approximation GGA+U, on voit bien que le système atteint très vite la stabilité, nous choisissons de fixer la densité des points K à $(8 \times 8 \times 8)$ et à l'aide de l'approximation GGA la densité des points K à $(12 \times 12 \times 12)$ (Figure (IV.6)).

IV.3.2. La coordinence

IV.3.2.1. La coordinence de *NiO* dans les deux phases *H-NiO* et *C-NiO*

❖ La structure cubique *C-NiO* est une structure de halite et cristallise dans le groupe spatial cubique ($Fm\bar{3}m$) (Figure (IV.7 (a)-(c))). Cette structure est tridimensionnelle.

L'atome de nickel *Ni* est lié à six atomes oxygène *O* équivalents pour former un mélange d'octaèdres NiO_6 à coins et bords partagés. Les angles d'inclinaison des octaèdres à coins partagés sont de 0° . Toutes les longueurs de liaison *Ni-O* sont de 2.11 Å. L'oxygène *O* est lié à six atomes nickel *Ni* équivalents pour former un mélange d'octaèdres ONi_6 en coin et à bords partagés. Les angles d'inclinaison des octaèdres partageant les coins sont de 0° .

❖ La structure hexagonale *H-NiO* cristallise dans le groupe spatial hexagonale ($P6/mmm$) (Figure (IV.7 (d))). Cette structure est unidimensionnelle et consiste en deux rubans de *NiO* orientés dans la direction $(0, 0, 1)$.

L'atome de nickel *Ni* est lié dans une géométrie linéaire à deux atomes *O* équivalents. Les deux longueurs de liaison *Ni-O* sont de 1.72 Å. L'oxygène *O* est lié dans une géométrie linéaire à deux atomes nickel *Ni* équivalents.

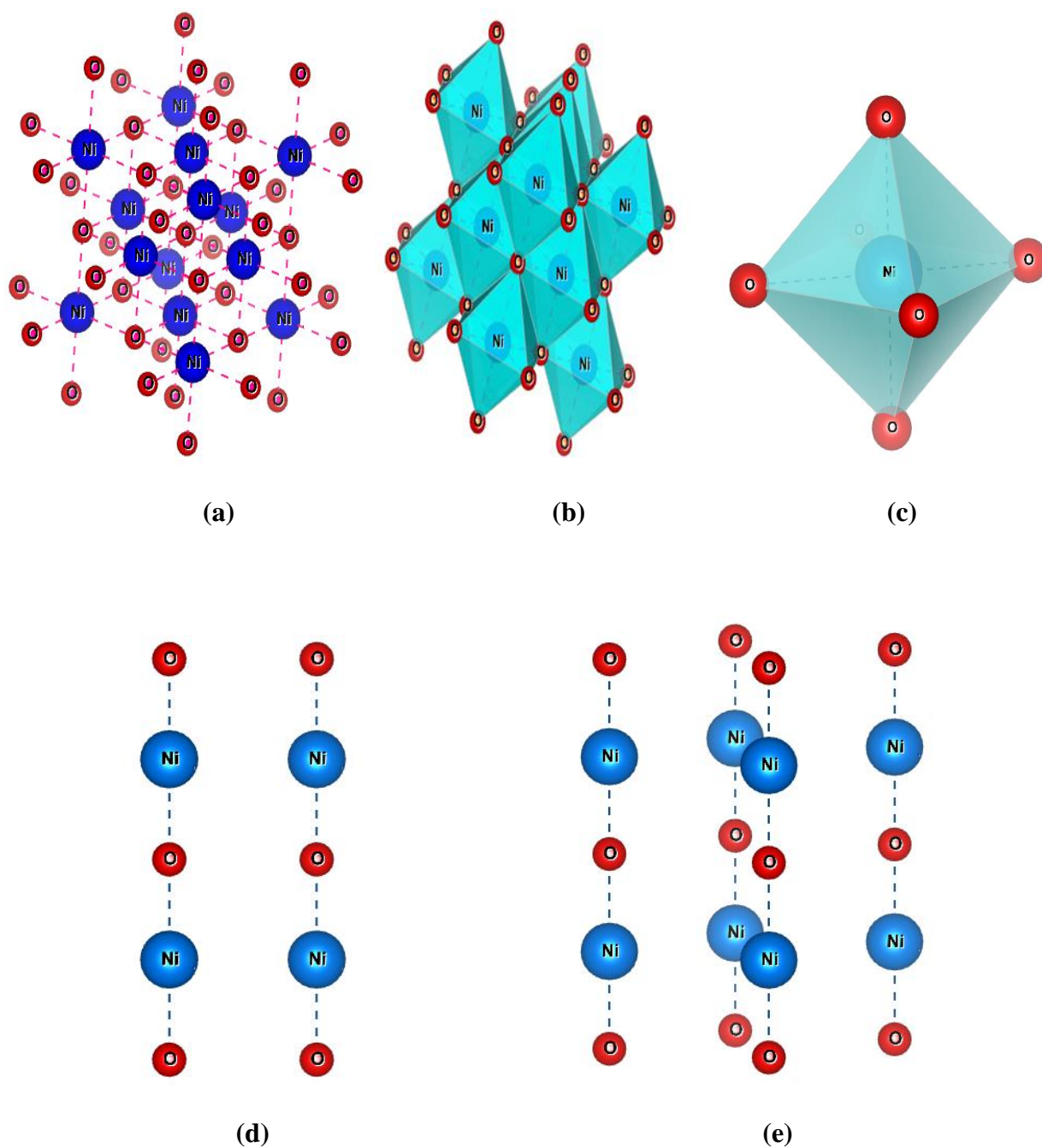


Figure (IV.7) : Structure cristalline: de $C\text{-NiO}$: (a) et (b) cubique (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) et (c) les configurations octaédriques et de $H\text{-NiO}$: Hexagonale (groupe d'espace $P6/mmm$) (d) selon le plan (100), (e) selon le plan (111). Bleu : Ni ; Rouge : O.

Tableau (IV.1) : Distances interatomiques (en Å) au sein de l'oxyde de nickel *NiO* dans les deux phases : hexagonale *H- NiO* et cubique *C- NiO*.

Distances interatomiques (Å)	L'oxyde de nickel <i>NiO</i>	
	<i>C- NiO</i>	<i>H- NiO</i>
<i>Ni-O</i>	2.10831 Å	1.72113 Å

IV.4. Détermination des paramètres structuraux

L'étape la plus importante dans un calcul *ab-initio* est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques...). Les paramètres du réseau ont été déterminés avec l'équation d'état de Murnaghan et l'algorithme de quasi-newton de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) de la relaxation cellulaire variable, pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [24] donnée par :

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

Où E_0 , V_0 , B_0 et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{IV-2})$$

Où

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (\text{IV-3})$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-4})$$

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

La première partie de ce calcul consistait à déterminer le paramètre du réseau d'équilibre de *NiO* dans les structures cristallines cubiques et hexagonales, en utilisant ultrasoft (USPP) dans les approximations GGA et GGA+U comme indiqué dans le Tableau (IV.2).

Les Figures (IV.8) et (IV.9) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les structures cristallines cubiques et hexagonales dans les approximations GGA et GGA+U.

Le paramètre du réseau est calculé en utilisant une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels *PP-PW* dans GGA et GGA+U et est résumé dans le Tableau (IV.2). Les données expérimentales et théoriques rapportées sont également présentées à des fins de comparaison.

Tableau (IV.2) : Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux, en utilisant la *GGA* et la *GGA+U* de l'oxyde de nickel *NiO* dans les deux phases : hexagonale et cubique.

L'oxyde de nickel <i>NiO</i>	GGA	GGA+U	Autres calculs
C- <i>NiO</i> (USPP)	$a = 4.21662 \text{ (\AA)}$ $B_0 = 175.7 \text{ GPa}$ $B' = 1.00$ $V_0 = 75.19 \text{ (\AA)}^3$ $E_{min} = -470.94121 \text{ Ry}$ $\Delta a/a \text{ (Theo)\%} = 0.00023\%$	$a = 4.21662 \text{ (\AA)}$ $B_0 = 176.1 \text{ GPa}$ $B' = 4.45$ $V_0 = 77.58 \text{ (\AA)}^3$ $E_{min} = -470.55213 \text{ Ry}$ $\Delta a/a \text{ (Theo)\%} = 0.00023 \%$	$a = 4.21661 \text{ (\AA)}$ [22] $B_0 = 204 \text{ GPa}$ [22]
H- <i>NiO</i> (USPP)	$a = 2.812706 \text{ (\AA)}$ $c = 3.237534 \text{ (\AA)}$ $c/a = 1.15103853$ $B_0 = 58.9 \text{ GPa}$ $B' = 6.48$ $V_0 = 22.59 \text{ (\AA)}^3$ $E_{min} = -117.51015 \text{ Ry}$ $\Delta a/a \text{ (Theo)\%} = 3.950 \%$ $\Delta c/c \text{ (Theo)\%} = 5.945\%$	$a = 2.81270 \text{ (\AA)}$ $c = 3.329413 \text{ (\AA)}$ $c/a = 1.18370421$ $B_0 = 58.9 \text{ GPa}$ $B' = 6.48$ $V_0 = 22.59 \text{ (\AA)}^3$ $E_{min} = -117.51015 \text{ Ry}$ $\Delta a/a \text{ (Theo)\%} = 3.950\%$ $\Delta c/c \text{ (Theo)\%} = 3.276\%$	$a = 2.9284 \text{ (\AA)}$ [23] $c = 3.4422 \text{ (\AA)}$ [23]

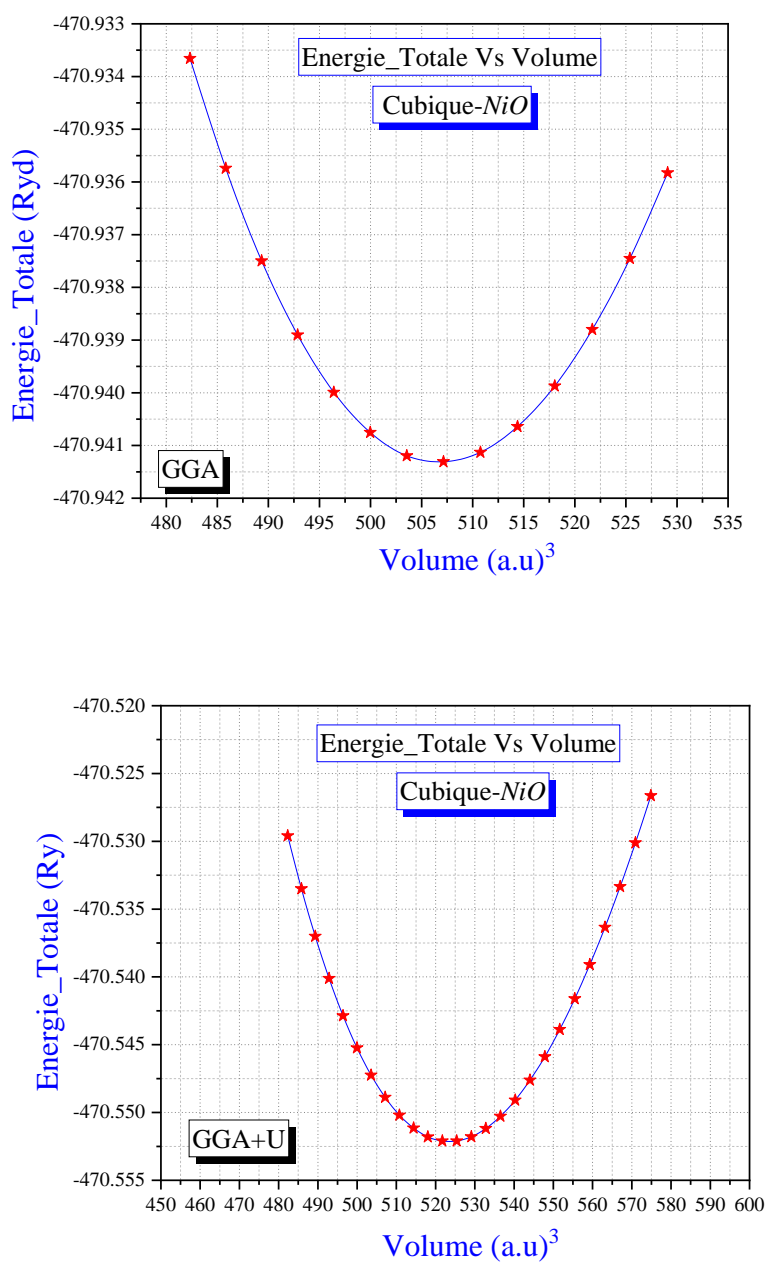


Figure (IV.8) : Variation de l'énergie totale $E(\text{Ryd})$ en fonction du volume de l'oxyde de nickel dans la phase cubique à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.

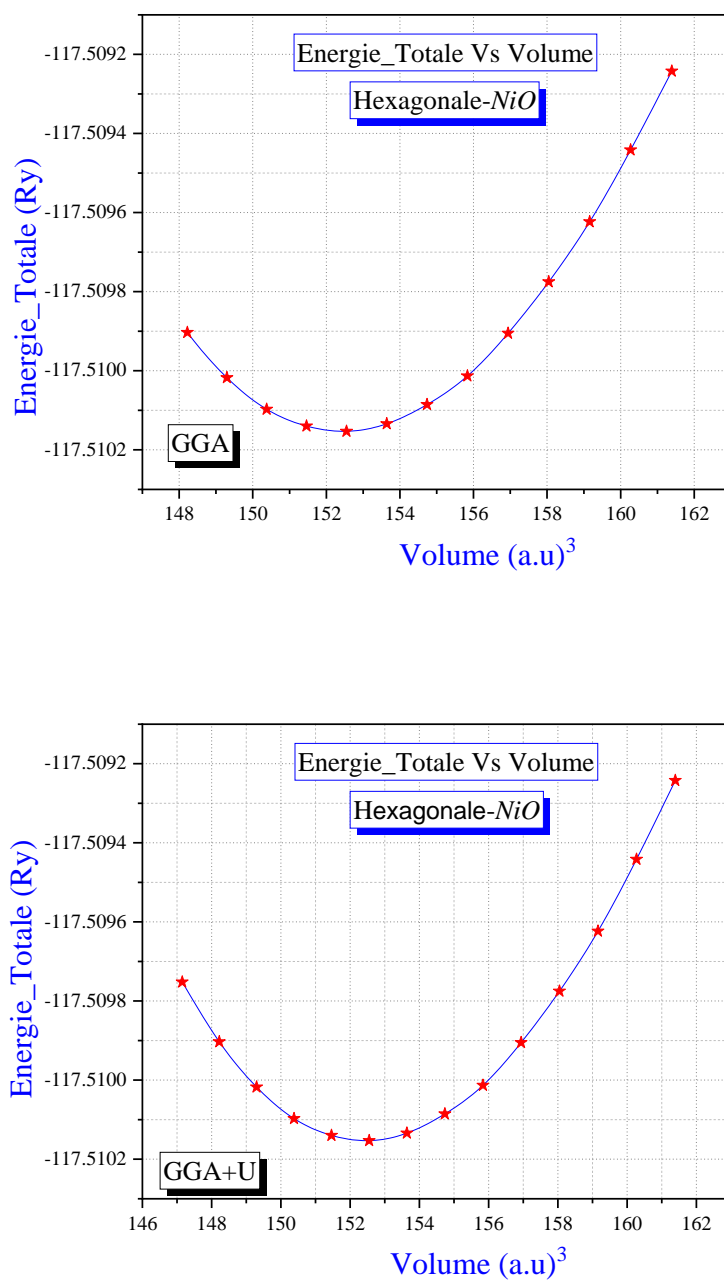


Figure (IV.9) : Variation de l'énergie totale $E(\text{Ryd})$ en fonction du volume de l'oxyde de nickel dans la phase hexagonale à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.

Notre paramètre du réseau d'équilibre calculé a est en excellent accord avec les paramètres théoriques cités dans Réf. [22]. Les valeurs B_0 et B' obtenues sont énumérées dans le Tableau (IV.2). Le module de compressibilité B_0 est une mesure de la rigidité du cristal, donc un grand B_0 correspond à une rigidité élevée du cristal. B_0 pour $C-NiO$ sont également en accord raisonnable avec les calculs précédents [22].

À partir de nos résultats, nous avons remarqué un paramètre du réseau de 0.00023% des structures cubiques $C-NiO$ dans la méthode pseudopotentielle ultra-doux GGA. La même chose pour le paramètre rétinien est de -0,00023% dans la méthode pseudopotentielle GGA+U-US.

À partir de nos résultats, nous avons remarqué un paramètre du réseau de 0.00023% indiquant une surestimation des structures cubiques $C-NiO$ dans la méthode pseudopotentielle ultra-doux dans les deux approximations PBE-GGA-US et GGA+U-US.

Concernant la structure hexagonale les paramètres du réseau a et c sont indiquant une surestimation par rapport aux résultats la théoriques ($\Delta a/a$ (Theo) % = 3.950 % et $\Delta c/c$ (Theo) %=5.945%) dans les méthodes pseudopotentielles GGA-US. Tandis que pour l'approximation GGA+U-US l'erreur est plus faible ($\Delta a/a$ (Theo) % = 3.950 % et $\Delta c/c$ (Theo) %) = 3.276%). On peut conclure que dans la phase hexagonale l'approximation GGA+U est plus appropriée que la GGA.

En comparant cela avec nos résultats actuels tels que rapportés dans le Tableau (IV.3) ainsi que dans la Figure (IV.8) et la Figure (IV.9), nous avons conclu que nos résultats sur les paramètres du réseau pour les deux pseudopotentiels sont en accord avec l'étude théorique de ref [22, 23].

L'optimisation du volume du $C-NiO$ à structure cubique semble être davantage une réduction d'énergie ; par conséquent, elle est plus stable que le $H-NiO$ à structure hexagonale.

IV.5. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques de l'oxyde de nickel NiO peuvent être examinées en interprétant l'énergie de la structure de bande (BS) et les densités d'états totales et partielles (DOS).

IV.5.1. Structure de bandes d'énergie

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première *Zone de Brillouin* sont traitées.

Lorsque la température tend vers 0 Kelvin, on distingue donc trois cas selon le remplissage des bandes et la valeur du gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

❖ Premier cas

La bande de conduction est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV par exemple). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est isolant.

❖ Deuxième cas

La bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV). Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité augmente avec la température : c'est la caractéristique d'un semi-conducteur.

❖ Troisième cas

La bande de conduction est partiellement occupée, même à une température de zéro Kelvin, alors un faible champ électrique peut faire passer un électron aux niveaux d'énergies supérieurs, sans dépenser beaucoup d'énergie, le solide est alors conducteur.

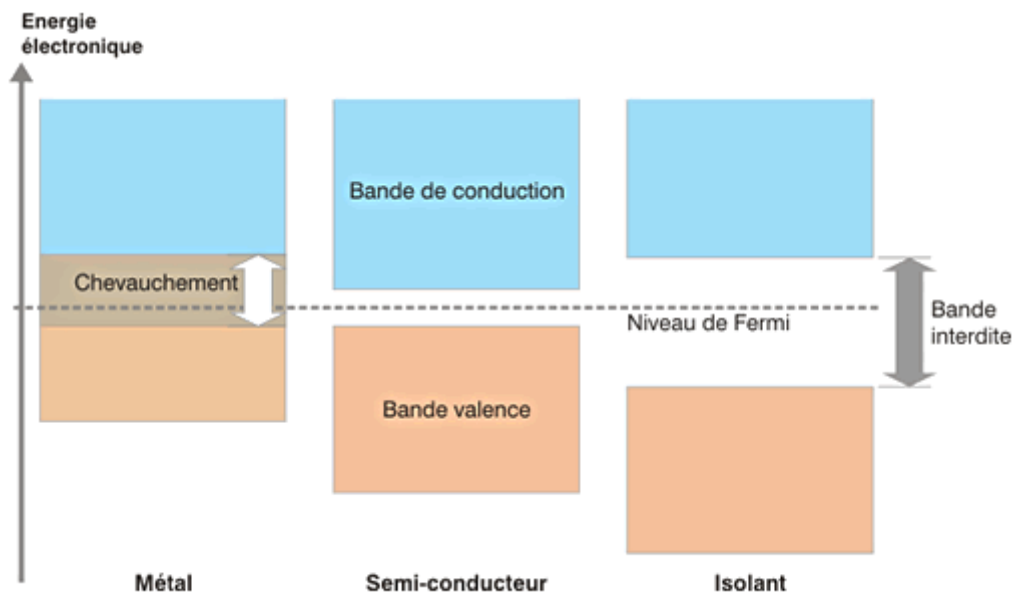
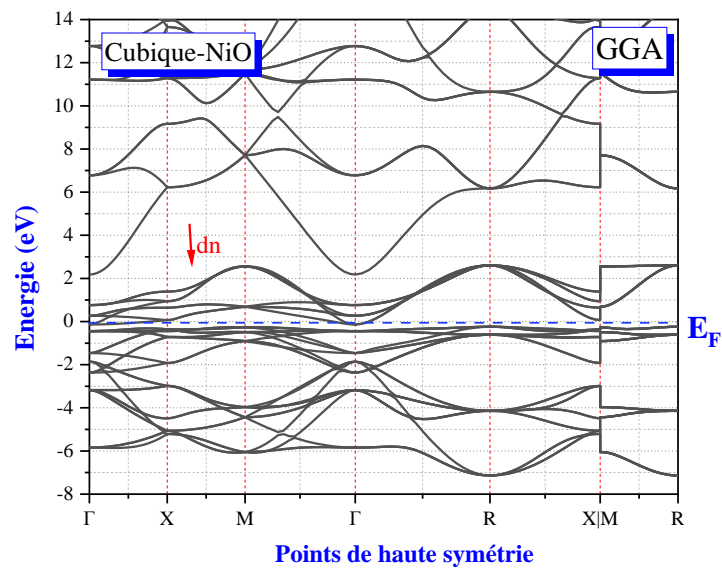
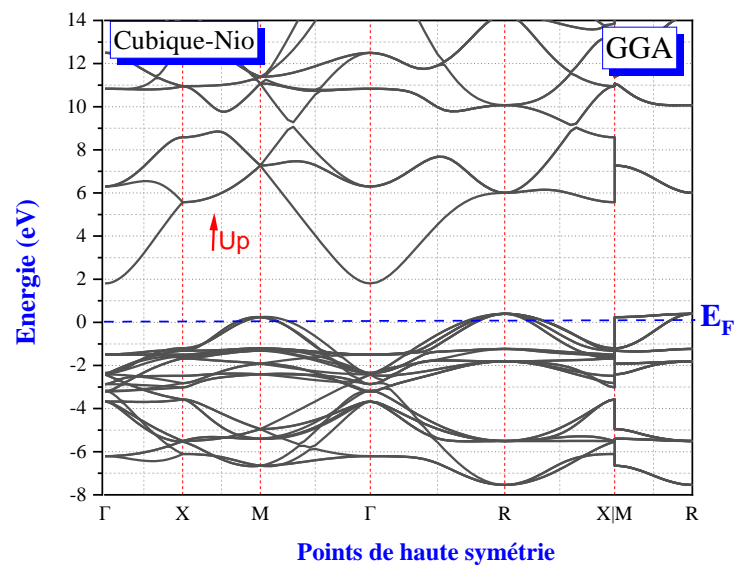


Figure (IV.10) : Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de *Fermi*.

Nous avons calculé les bandes d'énergie de l'oxyde de nickel *NiO* dans les phases cubique et hexagonale en utilisant les approximations GGA et GGA+U le long des lignes de hautes symétries de la première *Zone de Brillouin*.



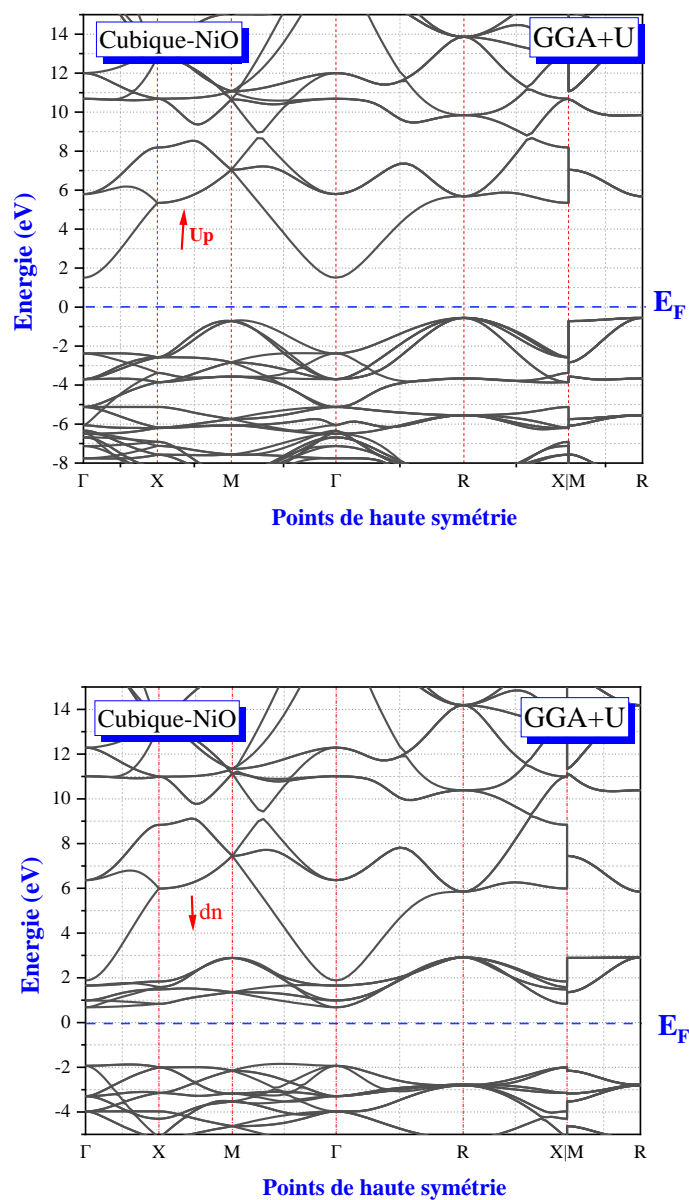
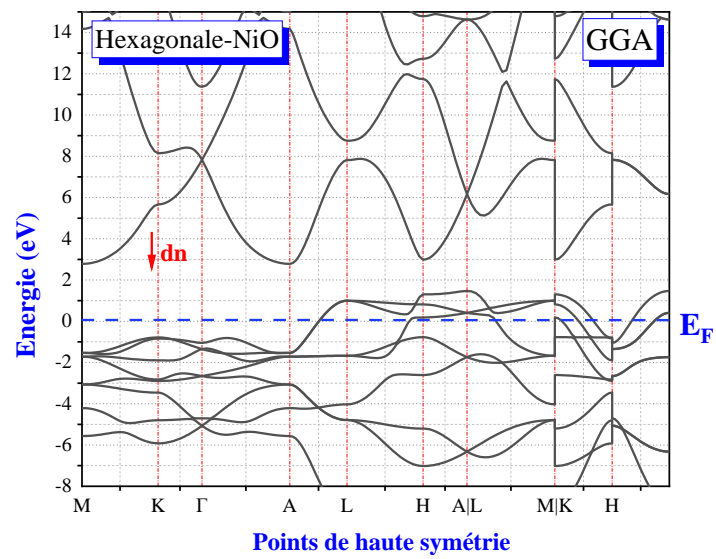
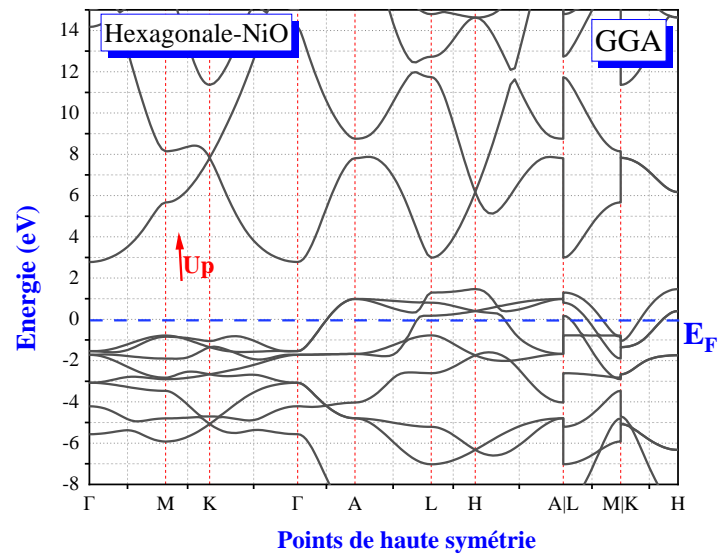


Figure (IV.11) : Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la première Zone de Brillouin dans la phase cubique de l'oxyde de nickel NiO à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.



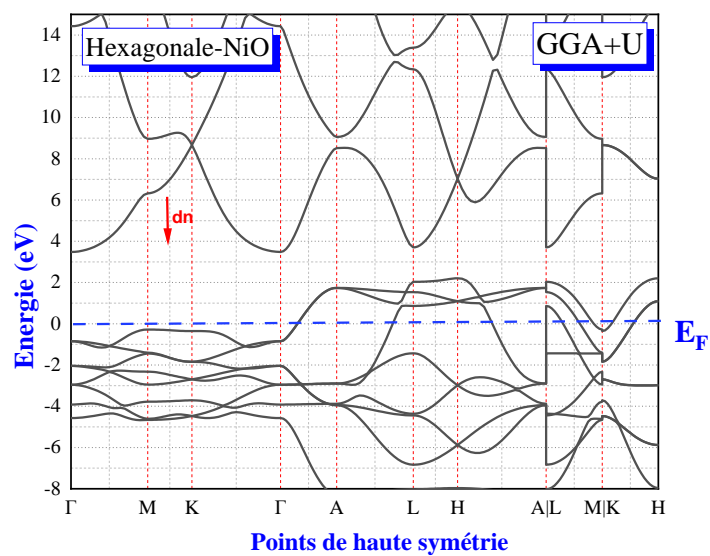
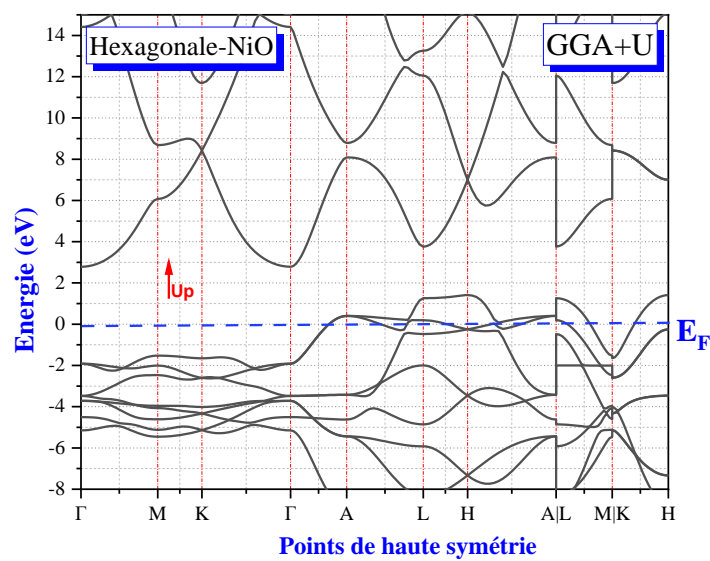


Figure (IV.12) : Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la première *Zone de Brillouin* dans la phase hexagonale de l'oxyde de nickel *NiO* à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.

Les structures de bandes d'énergies calculées le long des directions de symétrie supérieures dans la première *Zone* de *Brillouin* ont été testées avec des approximations GGA et GGA+U. Nous discutons maintenant de nos résultats sur les propriétés électroniques de la structure cubique *C-NiO* via la bande d'énergie. La structure de bandes calculée le long des directions de symétrie supérieures dans la première *Zone* de *Brillouin* en utilisant les approximations GGA et GGA+U est tracée sur la Figure (IV.11). À l'aide de l'approximation GGA ce composé montre un caractère métallique soit en spin Up ou en spin Dn.

À l'aide de l'approximation GGA+U : pour les spins majoritaires, ce composé montre un caractère semi-conducteur à bande interdite indirecte car on a remarqué l'existence d'un gap énergétique indirect ou le maximum de la bande de valence est au point *R* et le minimum de la bande de conduction est situé au point *Γ* .

Pour les spins minoritaires le maximum de la bande de valence est au direction *M-L* et le minimum de la bande de conduction est située au point *Γ* ce qui provoque un gap indirect de bande.

En utilisant l'approximation *GGA+U* le matériau a un caractère semi-conducteur ce qui concorde bien avec les résultats théoriques. La référence d'énergie nulle est au sommet de la bande de valence en spin Up et la référence d'énergie nulle est au sommet de la bande de conduction en spin Dn. On peut déduire que le paramètre de Hubbard nous permet d'améliorer la structure électronique car il améliore le gap énergétique.

La structure de bandes de la phase hexagonale *H-NiO* calculée le long des directions de symétrie supérieures, Γ ; K ; M ; A ; L et H dans la première *Zone* de *Brillouin* en utilisant les approximations GGA et GGA+U est tracée sur la Figure (IV.12). À l'aide des approximations GGA et GGA+U ; ce composé montre un caractère métallique soit en spin Up ou en spin Dn.

Tableau (IV.3) : Le gap énergétique E_g (eV) calculé dans les approximations GGA, GGA+U de NiO dans les phases cubiques et hexagonales.

L'oxyde de nickel	E_g (eV)			
	GGA	GGA+U		
<i>C-NiO</i>	/	Up	2.03 eV	2.414 eV [22]
		Down	2.48 eV	
<i>H- NiO</i>	/	/		

D'après les résultats du Tableau (IV.3) :

- ❖ La structure cubique a une bande interdite indirecte de 2.414 eV pour le pseudopotentiel GGA+U-US.
- ❖ La structure hexagonale a un caractère métallique.

IV.5.2. La densité d'états (DOS)

La densité des états électroniques (DOS) est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Pour mieux comprendre la structure de bandes, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison [25].

Pour une meilleure compréhension de la structure électronique, les densités totales et partielles des états ont été calculées. L'étude de la nature de la structure de bandes électronique et de la situation de liaison nécessite les densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) calculées.

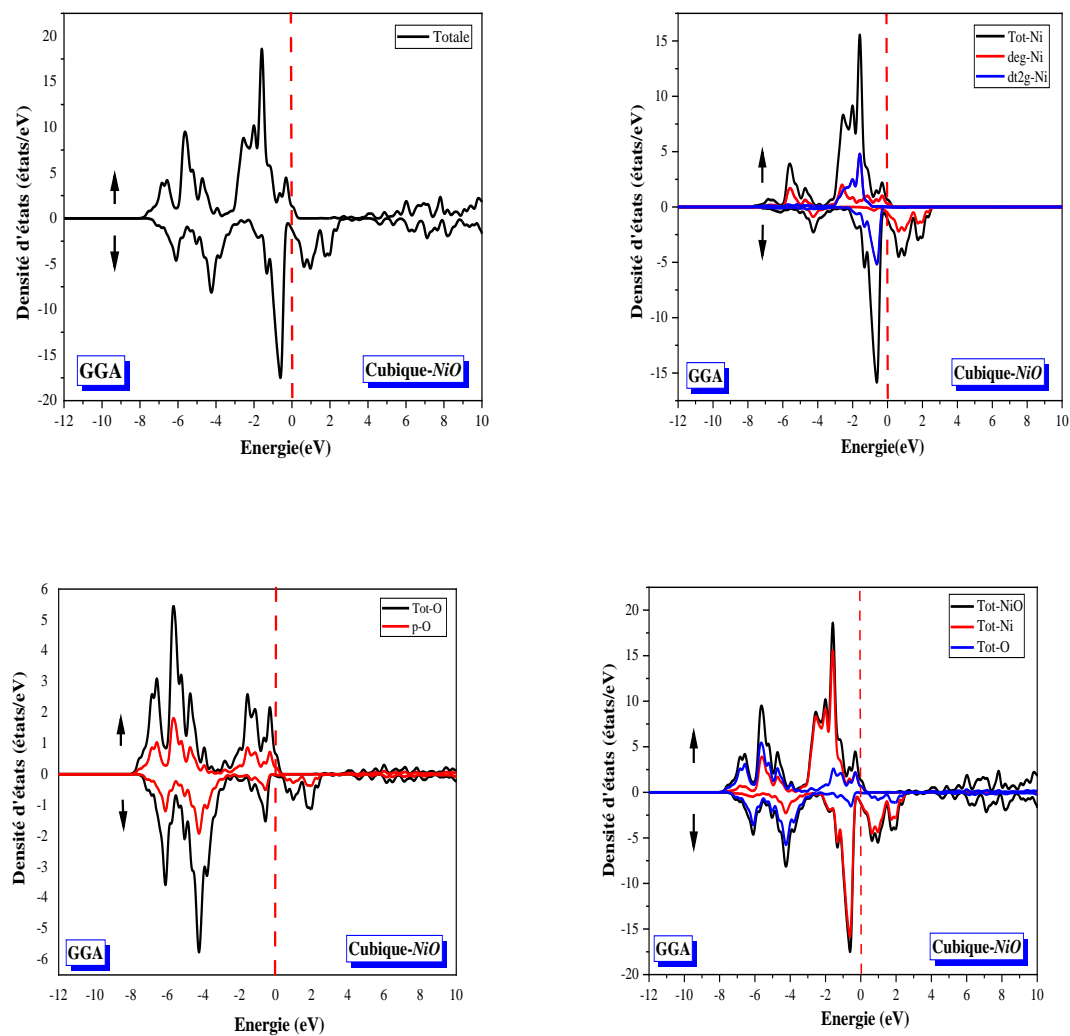


Figure (IV.13) : Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure cubique $C\text{-NiO}$ à l'aide de l'approximation GGA.

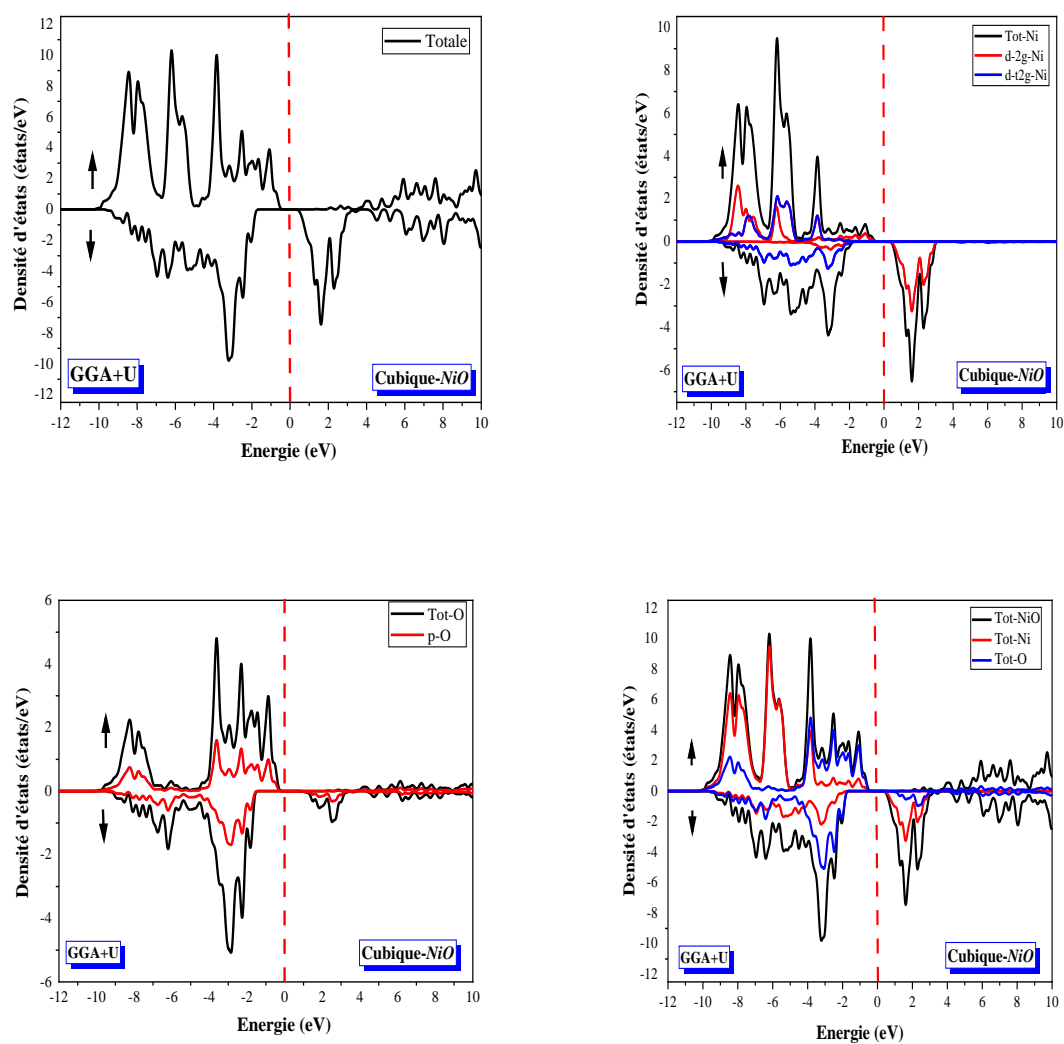


Figure (IV.14) : Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure cubique $C-NiO$ à l'aide de l'approximation GGA+U.

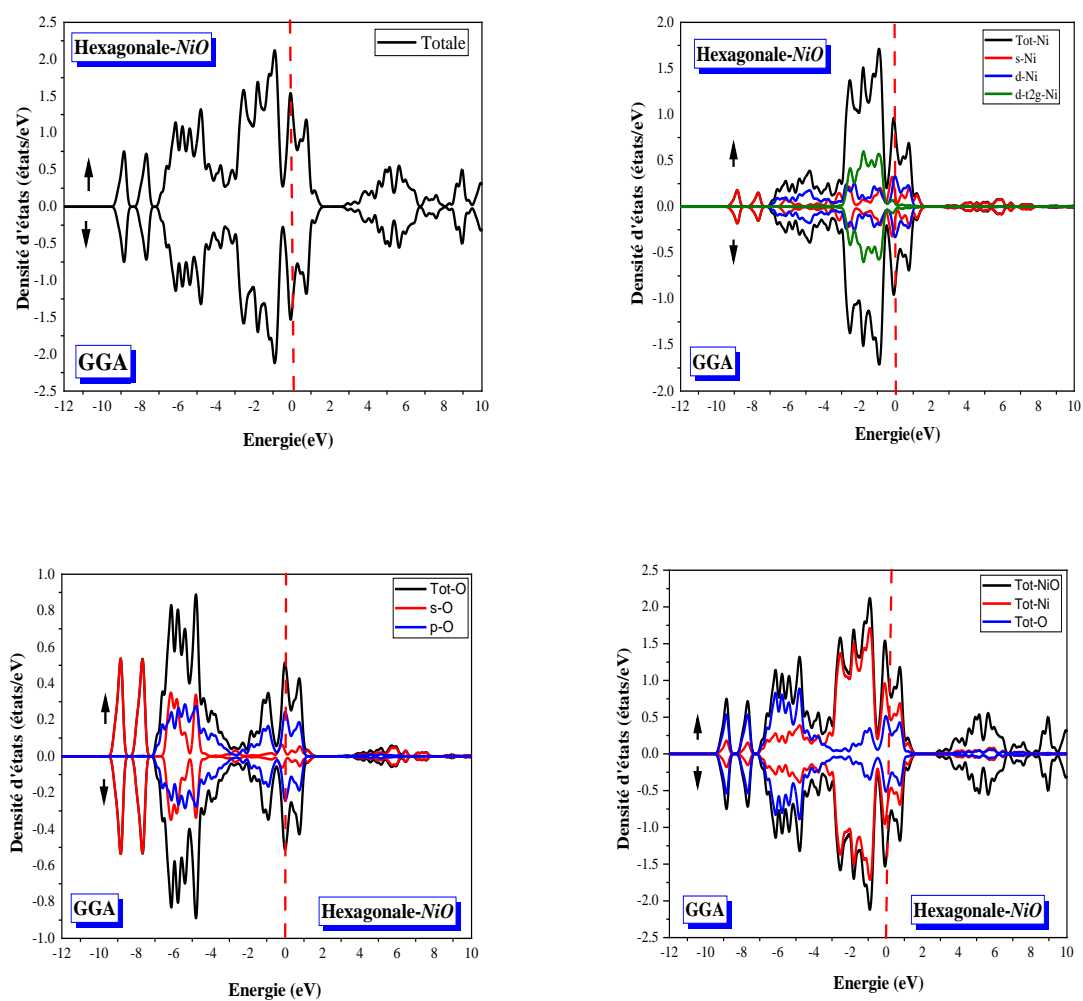


Figure (IV.15) : Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure hexagonale H -NiO à l'aide de l'approximation GGA.

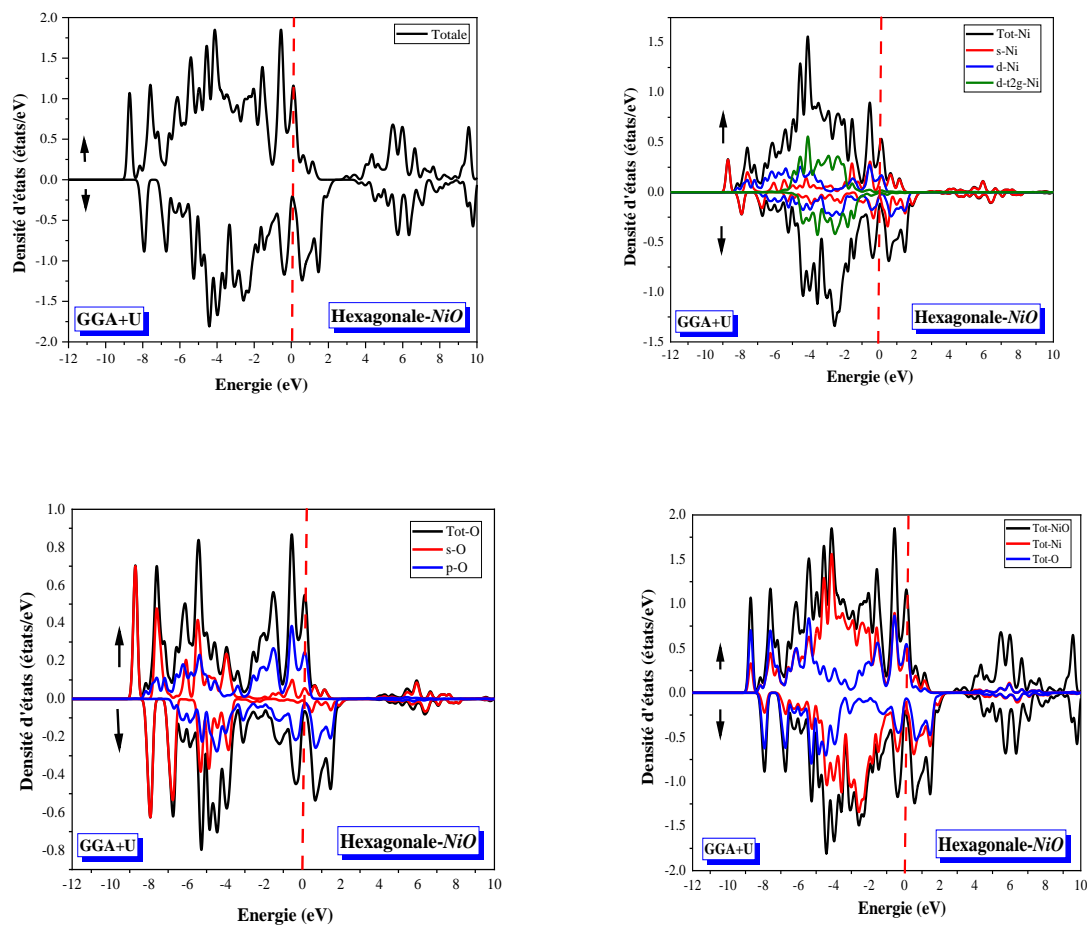


Figure (IV.16) : Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure hexagonale $H-NiO$ à l'aide de l'approximation GGA+U.

La PDOS et la TDOS de la structure cubique $C\text{-NiO}$ sont représentées sur les Figure (IV.13) et Figure (IV.14) pendant que la PDOS et la TDOS de la structure hexagonale $H\text{-NiO}$ sont représentées sur les Figure (IV.15) et Figure (IV.16) à l'aide des deux approximations GGA et GGA+U.

On peut voir que le système cubique présente un caractère d'isolant typique avec une bande interdite d'environ 2,48 eV tandis que pour le système hexagonal on a un caractère métallique.

Les états $O\text{-}2p$ sont mélangés avec les états $Ni\text{-}3d$ au sommet de la bande de valence, NiO est donc un mélange de transfert de charge et de type ***Mott-Hubbard***.

Le site des états de spin majoritaire de $Ni\text{-}d$ et le spin minoritaire de $Ni\text{-}d\ t2g$ sont occupés, tandis que les états de spin minoritaire de $Ni\text{-}d\ eg$ sont inoccupés.

Les bandes d'énergie de $O\text{-}2p$ sont situées principalement dans la région d'énergie inférieure à celle des bandes de $Ni\text{-}d$.

L'hybridation de $O\text{-}p$ et $Ni\text{-}d\ eg$ crée un trou fini de $O\text{-}2p$. Cet effet d'hybridation est le même entre les DOS de spin majoritaire et minoritaire dans l'environnement massif avec pour résultat un moment magnétique nul sur le site O .

Références

- [1] S. Baroni et al., <http://www.quantum-espresso.org>.
- [2] S. Scandolo, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, S. De Gironcoli, A. Pasquarello, S. Baroni, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystall. Mater.* 220 (2005) 574-579.
- [3] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 395502.
- [4] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 1990, 41, 7892; a computer code for US-PP generation can be downloaded at the URL <http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp/>.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [6] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Physical Review B* 44 (1991). 943-954.
- [7] J.E. Dennis, J.J. Mor Jr. *SIAM Rev.* 19 (1977) 46-89.
- [8] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [9] D.R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [10] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [11] V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 460.
- [12] R. Neumann, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 16.
- [13] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 5179.
- [14] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [15] A. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [16] C. Lee, W. Yang and R. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [17] S. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *C. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [18] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski and M. Frisch, *Phys. Rev. B* 98 (1993) 11632.
- [19] B.G. Pfrommer, M. Côte', S.G. Louie, M.L. Cohen, *J. Comput. Phys.* 131 (1997) 233.
- [20] <http://nisihara.wixsite.com/burai>.
- [21] A. Bouzoubaa, *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie- Paris VI* (2008).
- [22] J. Anubhav and Ong, *APL Materials* 1 (2013) 011002.
- [23] A. Jain*, S.P. Ong*, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, *APL Materials* 1 (2013) 011002.
- [24] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 30 (1944) 244-247.
- [25] L.Q. Jiang, J.K. Guo, H.B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, C.H. Li, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 1531.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du paramètre de Hubbard sur les propriétés structurales telles que (le paramètre de réseau, le module de compressibilité) et électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états) de l'oxyde de nickel NiO dans les deux phases : hexagonale $H-NiO$ et cubique $C-NiO$ en utilisant l'approche des ondes planes pseudo-potentielle basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, au sein du GGA et la GGA+U qui ont été étudiées en utilisant la méthode PWSCF implémenté dans le code Quantum Espresso.

L'oxyde de nickel NiO se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc). Le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$. L'atome de nickel Ni est lié à six atomes oxygène O équivalents pour former un mélange d'octaèdres NiO_6 à coins et bords partagés. Les angles d'inclinaison des octaèdres à coins partagés sont de 0° . Toutes les longueurs de liaison $Ni-O$ sont de 2.11 \AA . L'oxygène O est lié à six atomes nickel Ni équivalents pour former un mélange d'octaèdres ONi_6 en coin et à bords partagés. Les angles d'inclinaison des octaèdres partageant les coins sont de 0° .

Il cristallise aussi dans la structure hexagonale avec un groupe d'espace $P6/mmm$, L'atome de nickel Ni est lié dans une géométrie linéaire à deux atomes O équivalents. Les deux longueurs de liaison $Ni-O$ sont de 1.72 \AA . L'oxygène O est lié dans une géométrie linéaire à deux atomes nickel Ni équivalents.

Afin d'étudier la stabilité des phases de l'oxyde de nickel NiO , nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U. Notre paramètre du réseau d'équilibre calculé a est en excellent accord avec les paramètres théoriques.

Le module de compressibilité B_0 est une mesure de la rigidité du cristal, donc un grand B_0 correspond à une rigidité élevée du cristal. B_0 pour $C-NiO$ sont également en accord raisonnable avec les calculs précédents.

À partir de nos résultats, nous avons remarqué un paramètre du réseau de 0.00023% des structures cubiques $C-NiO$ dans la méthode pseudopotentielle ultra-doux GGA. La même chose pour le paramètre rétinien est de $-0,00023\%$ dans la méthode pseudopotentielle GGA+U-US.

Nous avons aussi remarqué un paramètre du réseau de 0.00023% indiquant une surestimation des structures cubiques $C-NiO$ dans la méthode pseudopotentielle ultra-doux dans les deux approximations PBE-GGA-US et GGA+U-US.

Concernant la structure hexagonale les paramètres du réseau a et c sont indiquant une surestimation par rapport aux résultats théoriques ($\Delta a/a$ (Theo) % = 3.950 % et $\Delta c/c$ (Theo) % = 5.945%) dans les méthodes pseudopotentielles GGA-US. Tandis que pour l'approximation GGA+U-US l'erreur est plus faible ($\Delta a/a$ (Theo) % = 3.950 % et $\Delta c/c$ (Theo) % = 3.276%). On peut conclure que dans la phase hexagonale l'approximation GGA+U est plus appropriée que la GGA.

L'optimisation du volume du $C-NiO$ à structure cubique semble être davantage une réduction d'énergie ; par conséquent, elle est plus stable que le $H-NiO$ à structure hexagonale.

Nous avons aussi utilisé les approximations GGA et GGA+U, pour les calculs des propriétés électroniques :

À l'aide de l'approximation GGA la structure cubique montre un caractère métallique soit en spin Up ou en spin Dn. À l'aide de l'approximation GGA+U : pour les spins majoritaires, ce composé montre un caractère semi-conducteur à bande interdite indirecte car on a remarqué l'existence d'un gap énergétique indirect ou le maximum de la bande de valence est au point R et le minimum de la bande de conduction est situé au point Γ . Pour les spins minoritaires le maximum de la bande de valence est au direction $M-L$ et le minimum de la bande de conduction est située au point Γ ce qui provoque un gap indirect de bande.

En utilisant l'approximation GGA+U le matériau a un caractère semi-conducteur ce qui concorde bien avec les résultats théoriques. La référence d'énergie nulle est au sommet de la bande de valence en spin Up et la référence d'énergie nulle est au sommet de la bande de conduction en spin Dn.

On peut déduire que le paramètre de Hubbard nous permet d'améliorer la structure électronique car il améliore le gap énergétique.

La structure de bandes de la phase hexagonale $H-NiO$ calculée le long des directions de symétrie supérieures, Γ ; K ; M ; A ; L et H dans la première Zone de Brillouin en utilisant les approximations GGA et GGA+U est tracée. À l'aide des approximations GGA et GGA+U ; ce composé montre un caractère métallique soit en spin Up ou en spin Dn.

La PDOS et la TDOS montrent que le système cubique présente un caractère d'isolant typique avec une bande interdite d'environ 2,48 eV tandis que pour le système hexagonal on a un caractère métallique.

Les états $O-2p$ sont mélangés avec les états $Ni-3d$ au sommet de la bande de valence, NiO est donc un mélange de transfert de charge et de type ***Mott-Hubbard***.

Le site des états de spin majoritaire de $Ni-d$ et le spin minoritaire de $Ni-d t2g$ sont occupés, tandis que les états de spin minoritaire de $Ni-d eg$ sont inoccupés.

Les bandes d'énergie de $O-2p$ sont situées principalement dans la région d'énergie inférieure à celle des bandes de $Ni-d$.

L'hybridation de $O-p$ et $Ni-d eg$ crée un trou fini de $O-2p$. Cet effet d'hybridation est le même entre les DOS de spin majoritaire et minoritaire dans l'environnement massif avec pour résultat un moment magnétique nul sur le site O .

Abstract

In this work, we studied the effect of the Hubbard parameter on the structural properties such as (lattice parameter, compressibility modulus) and electronic properties such as (band structure, density of states) of nickel oxide NiO in the two phases: hexagonal $H-NiO$ and cubic $C-NiO$ using the pseudo-potential plane wave approach based on density functional theory, within the GGA and GGA+U which were studied using the PWSCF method implemented in the Quantum Espresso code.

Nickel oxide NiO crystallises in a face-centred cubic (fcc) structure. The nickel atom Ni is bonded to six equivalent oxygen atoms O to form a mixture of NiO_6 octahedra. It also crystallizes in the hexagonal structure with a $P6/mmm$ space group. The nickel atom Ni is bound in a linear geometry to two equivalent O atoms. The volume optimization of $C-NiO$ with a cubic structure seems to be more of an energy reduction; therefore, it is more stable than $H-NiO$ with a hexagonal structure.

We also used the GGA and GGA+U approximations, for the calculation of the electronic properties: Using the GGA approximation the cubic structure shows a metallic character either in spin Up or in spin Dn. Using the GGA+U approximation, this compound shows an indirect band gap semiconductor character. We can deduce that the Hubbard parameter allows us to improve the electronic structure because it improves the energy gap. For the hexagonal structure $H-NiO$, this compound shows a metallic character with both GGA and GGA+U approximations.

key words: Nickel oxide, Hubbard, Semiconductor, NiO, USPP.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du paramètre de Hubbard sur les propriétés structurales telles que (le paramètre de réseau, le module de compressibilité) et électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états) de l'oxyde de nickel NiO dans les deux phases : hexagonale $H-NiO$ et cubique $C-NiO$ en utilisant l'approche des ondes planes pseudo-potentielle basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, au sein du GGA et la GGA+U qui ont été étudiées en utilisant la méthode PWSCF implémenté dans le code Quantum Espresso.

L'oxyde de nickel NiO se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc). L'atome de nickel Ni est lié à six atomes oxygène O équivalents pour former un mélange d'octaèdres NiO_6 . Il cristallise aussi dans la structure hexagonale avec un groupe d'espace

P6/mmm. L'atome de nickel *Ni* est lié dans une géométrie linéaire à deux atomes *O* équivalents. L'optimisation du volume du *C-NiO* à structure cubique semble être davantage une réduction d'énergie ; par conséquent, elle est plus stable que le *H-NiO* à structure hexagonale.

Nous avons aussi utilisé les approximations *GGA* et *GGA+U*, pour les calculs des propriétés électroniques : À l'aide de l'approximation *GGA* la structure cubique montre un caractère métallique soit en spin Up ou en spin Dn. À l'aide de l'approximation *GGA+U*, ce composé montre un caractère semi-conducteur à bande interdite indirecte On peut déduire que le paramètre de Hubbard nous permet d'améliorer la structure électronique car il améliore le gap énergétique. Pour la structure hexagonale *H-NiO*, ce composé montre un caractère métallique avec les deux approximations *GGA* et *GGA+U*.

Mots clés : L'oxyde de nickel, Hubbard, Semi-conducteur, *NiO*, USPP.

ملخص

في هذا العمل، درسنا تأثير معامل Hubbard على الخصائص البنيوية مثل (ثابت الشبكة، معامل الانضغاط) والخصائص الإلكترونية مثل (بنية الإلكترونية، كثافة الحالات) لأكسيد النيكل *NiO* في البنيتين: سداسية *H-NiO* و *C-NiO* المكعبة باستخدام طريقة الموجة المستوية الزائفة المحتملة بناءً على نظرية دالية الكثافة، داخل *GGA* و *GGA+U* والتي تمت دراستها باستخدام طريقة PWSCF المطبقة في كود Quantum Espresso.

يتبلور أكسيد النيكل *NiO* في هيكل مكعب ممرکز الوجوه (CFC) ترتبط ذرة النيكل *Ni* بستة ذرات أكسجين مكافئة *O* لتشكيل خليط من *NiO*₆ ثماني السطوح. يتبلور أيضًا في بنية سداسية مع مجموعة فضاء *P6/mmm* ترتبط ذرة النيكل *Ni* في هندسة خطية بذرتي *O* مكافئتين. يبدو أن تحسين حجم *C-NiO* بالبنية المكعبة أكثر في تقليل الطاقة؛ لذلك، فهو أكثر استقرارًا من *H-NiO* بالبنية السداسية.

استخدمنا أيضًا تقريب *GGA* و *GGA+U*، لحساب الخصائص الإلكترونية: باستخدام تقريب *GGA*، تظهر البنية المكعبة تصرف ناقل إما في السبينال up أو في السبينال dn اما باستخدام تقريب *GGA+U*، يُظهر هذا المركب تصرف فجوة النطاق غير مباشرة من أشباه الموصلات. يمكننا أن نستنتج أن معامل Hubbard تسمح لنا بتحسين البنية الإلكترونية لأنه يحسن فجوة النطاق، بالنسبة للبنية السداسية *H-NiO*، يُظهر هذا المركب تصرف ناقل إما في السبينال up أو في السبينال dn تقريبات *GGA* و *GGA+U*

الكلمات المفتاحية: أكسيد النيكل، Hubbard ، انصاف النواقل, USPP.