



Etude en liaisons fortes de la structure électronique des impuretés de transition et de défauts superficiels dans le titanate de strontium

Marie-Odile Selme

► To cite this version:

Marie-Odile Selme. Etude en liaisons fortes de la structure électronique des impuretés de transition et de défauts superficiels dans le titanate de strontium. Matière Condensée [cond-mat]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1986. Français. NNT : 1986NAN10329 . tel-01776608

HAL Id: tel-01776608

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776608>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE NANCY 1

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Marie-Odile SELME née DU FOU



**ETUDE EN LIAISONS FORTES DE LA STRUCTURE
ELECTRONIQUE DES IMPURETES DE TRANSITION ET
DE DEFAUTS SUPERFICIELS DANS
LE TITANATE DE STRONTIUM**

Soutenue le 18 Décembre 1986

devant la Commission d'Examen

JURY

MM.	M.	GERL
	G.	KRILL
	M.	LANNOO
	K.A.	MULLER
	P.	PECHEUR
	J.L.	RIVAIL
	G.	TOUSSAINT

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physique du Solide à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy et à l'Université de NANCY I, sous la direction de Monsieur le Professeur Maurice GERL. Je tiens à le remercier pour son aide, ses conseils et l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

Pierre PECHEUR s'est constamment intéressé à la réalisation de ce travail. Il a partagé sa grande compétence et ses connaissances dans de nombreuses et fructueuses discussions et je l'en remercie bien amicalement.

Gabriel TOUSSAINT m'a aidé par sa rigueur et son esprit de service et je l'en remercie sincèrement.

Monsieur le Professeur K. Alex MULLER a bien voulu s'intéresser à notre travail ; ses nombreuses connaissances et réalisations expérimentales sur le titanate de strontium ont été précieuses dans la nécessaire confrontation théorie-expérience. Je tiens à l'assurer de ma profonde gratitude.

Messieurs les professeurs Michel LANNOO, Gérard KRILL et Jean Louis RIVAIL ont bien voulu faire partie du jury de thèse, je tiens à les en remercier.

I. INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'années, l'approximation des liaisons fortes est largement utilisée pour étudier les défauts dans les semi-conducteurs (silicium, arseniure de gallium...), les métaux de transition [10], les nitrures et carbures de métaux de transition [17]. On pouvait donc espérer l'appliquer avec succès à des oxydes de métaux de transition de type semi-conducteur.

Le titanate de strontium est un bon candidat, à cause des très nombreux résultats expérimentaux publiés ces dernières années, en particulier par le laboratoire de recherche IBM de Zurich : une investigation systématique des défauts liés aux impuretés de transition par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et par absorption optique y a été effectuée. Par ailleurs, l'étude des surfaces (001) du titanate de strontium par photoémission a révélé la présence dans la bande interdite de niveaux associés à des défauts de surface [51,52].

Une étude de la structure électronique des défauts dans SrTiO_3 présente également un intérêt théorique. Le titanate de strontium est un composé à la fois ionique et covalent. La structure électronique des défauts dans ce type de matériaux mixtes est encore mal connue. La bande interdite (3.2 eV) est inférieure à la largeur de la bande de valence. Par suite, les méthodes de type dynamique du réseau, qui donnent de bons résultats dans les composés à couches saturées comme les gaz rares ou les halogénures alcalins (large bande interdite, bandes très étroites) sont insuffisantes : les défauts perturbent fortement la structure de bande et un modèle doit prendre en compte explicitement cette structure de bande. Le calcul des spectres d'absorption optique liés aux défauts et celui de la localisation de la fonction d'onde des états d'impureté n'est possible qu'à partir d'un modèle électronique.

Tout d'abord, nous rappelons à grands traits quelques données expérimentales relatives aux défauts dans SrTiO_3 .

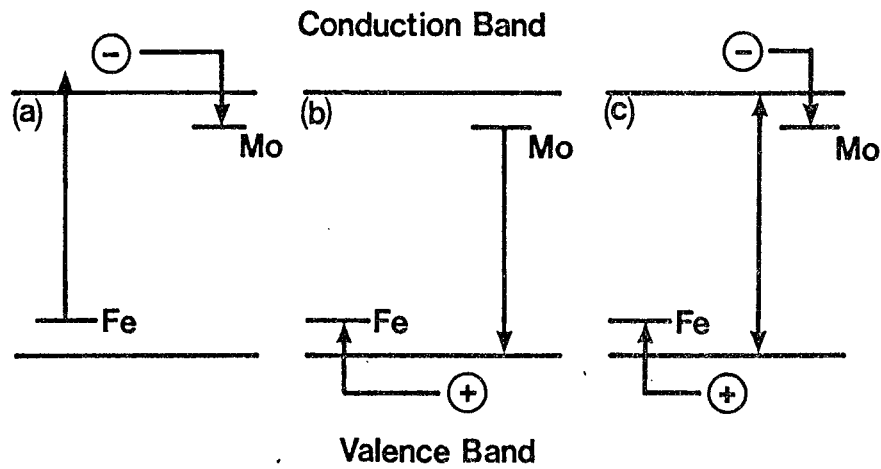


Figure I.1 - Mécanismes possibles de transfert de charge dans le titanate de strontium dopé au fer et au molybdène. Les niveaux peu profonds initiaux (Fe^{3+} et Mo^{6+}) sont représentés, ainsi que les processus de transfert avec

- a) un électron
- b) un trou
- c) une paire électron-trou.

I. 1- Résultats expérimentaux

L'étude du titanate de strontium a révélé quelques propriétés intéressantes :

- Il a la propriété de changer de couleur de façon réversible par illumination U.V. : c'est le photochromisme. Quand on illumine dans l'ultraviolet un échantillon dopé au fer et au molybdène, un transfert de charge est induit entre deux niveaux d'impuretés peu profonds (Faughnan [1]). La figure I.1 précise le mécanisme qui permet par exemple de passer de l'état $\text{Fe}^{3+} \text{Mo}^{6+}$ à l'état $\text{Fe}^{4+} \text{Mo}^{5+}$.

A la suite de ce transfert de charge les niveaux des impuretés deviennent plus profonds et des transitions optiques dans le visible sont possibles entre bandes et niveaux d'impureté : le cristal se colore (la bande interdite de SrTiO_3 correspond à un seuil d'absorption intrinsèque de l'ordre de 0.4μ). Dans ce cas, le dopage en éléments actifs peut atteindre $10^{18}/\text{cm}^3$ et la durée de vie thermique (à 300 K) de la coloration induite est de l'ordre de la seconde. Des applications potentielles, telles que le stockage optique d'informations, ou un écran de téléviseur couleur à trois dimensions utilisant l'holographie, ont été envisagées.

- Plus récemment, SrTiO_3 a été utilisé comme photoanode d'un système de photoélectrolyse de l'eau (Campet [2]) : on peut créer un photocourant de $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en irradiant dans l'ultraviolet une cellule schématisée à la figure I.2, dont l'anode est en titanate de strontium dopé Cr^{3+} (jusqu'à une composition $\text{SrTi}_{0.9} \text{Cr}_{0.1} \text{O}_3$). Le rôle du dopage est, là encore, de permettre une absorption dans le visible, grâce aux états du chrome dans la bande interdite. De telles cellules permettraient la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique.

- Une autre possibilité intéressante est l'utilisation de SrTiO_3 comme diélectrique (la constante diélectrique de SrTiO_3 est très grande : $\epsilon_0 \sim 300$). Il est indispensable pour cela, qu'il se comporte bien comme un isolant. Or, par réduction, il perd de l'oxygène et devient opaque et semi-conducteur. Le mécanisme de

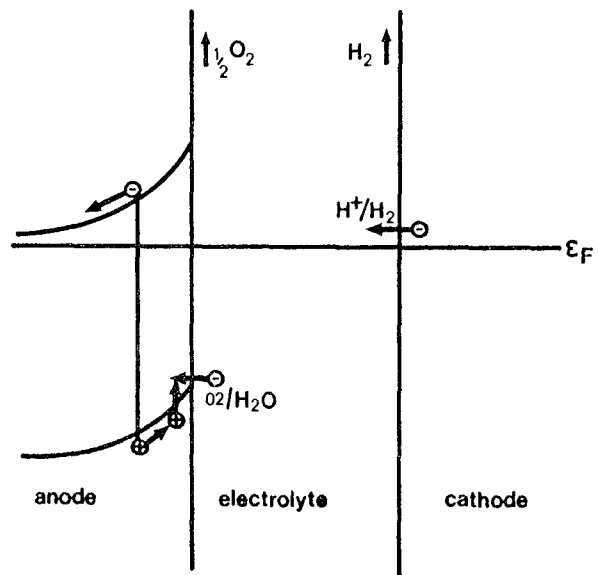


Figure I.2 - Schéma de principe de la photoélectrolyse de l'eau.

V^{2+}	V^{3+}	V^{4+}	V^{5+}				
	Cr^{3+}	Cr^{4+}	Cr^{5+}				
Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}		Mn^{2+-V_O}	Mn^{3+-V_O}		
	Fe^{3+}	Fe^{4+}	Fe^{5+}	Fe^{1+-V_O}	Fe^{2+-V_O}	Fe^{3+-V_O}	Fe^{4+-V_O}
Co^{2+}	Co^{3+}	Co^{4+}	Co^{5+}				Co^{4+-V_O}
Ni^{2+}	Ni^{3+}	Ni^{4+}				Ni^{3+-V_O}	
		Ir^{4+}					

Tableau I.1.: Schéma récapitulatif des impuretés de transition observées expérimentalement dans SrTiO_3 . On donne les différentes valences des impuretés ainsi que les associations avec une lacune d'oxygène qui ont été observées. Les éléments entourés sont ceux qui ne donnent pas de spectre RPE.

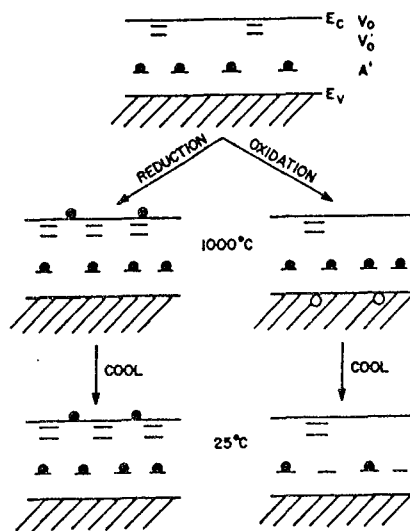


Figure I.3 - Schéma de structure de bande de SrTiO_3 montrant l'évolution à partir de la stœchiométrie et d'un dopage par accepteurs : par réduction (à gauche) un semi-conducteur n à haute température et à température ambiante ; par oxydation (à droite) un semi-conducteur p à haute température devenant isolant à la température ambiante.

cette transformation est illustré à la figure I.3. V_O et V'_O sont les niveaux (peu profonds) associés à la lacune d'oxygène et A' correspond à des niveaux accepteurs plus profonds (tels que Al^{3+}). Le rôle des défauts est, là aussi, primordial.

Par ces quelques exemples, on pressent l'importance du dopage de $SrTiO_3$ par des métaux de transition. Précisons-en les principales caractéristiques, telles qu'elles ont été établies expérimentalement :

- * Les atomes de métaux de transition se placent presque toujours en substitution de l'atome de titane situé au centre de l'octaèdre d'oxygène dans la structure perovskite.

- * Ils sont observés dans plusieurs états de charge, donnant des niveaux d'énergie localisés dans le gap de la structure de bande, les états de charge les plus positifs donnant les niveaux les plus bas en énergie (Tableau I.1).

- * Certains de ces défauts sont observés dans un état de spin fort (par exemple Mn^{2+} , Fe^{3+}). Mais d'autres restent dans un état de spin faible. Le cas limite est celui de Fe^{4+} : il est dans un état de spin faible, s'il est isolé et donc dans un champ cristallin cubique, et dans un état de spin fort, s'il est associé à une lacune d'oxygène voisine (donc dans une symétrie tétragonale).

- * Les associations impureté de transition-lacune d'oxygène sont également observées, et attribuées à une compensation de charge locale, parce que la valence de l'atome de transition est souvent plus faible que celle du titane tétravalent qu'il remplace.

I. 2- Plan de l'étude

Dans le prochain chapitre, nous présentons les méthodes d'étude de la structure électronique que nous avons utilisées : tout d'abord pour un cristal parfait, nous situons la méthode des liaisons fortes (méthode d'interpolation) par rapport aux méthodes a priori telles que la méthode APW (ondes planes augmentées). Pour l'étude des défauts ponctuels, nous présentons la méthode des fonc-

tions de Green, que nous utilisons, et nous la comparons avec la méthode X_α qui a été utilisée par d'autres auteurs.

Le chapitre III concerne l'étude du cristal parfait de SrTiO_3 . La structure de bande et les densités d'états sont présentées tout d'abord à l'aide d'un modèle d'interactions en premiers voisins, et ensuite à partir d'un modèle qui tient compte des interactions entre seconds voisins oxygène. Un paragraphe est réservé à l'analyse des effets de champ cristallin. Ceux-ci sont différents pour les impuretés, et cette différence joue un rôle important dans le calcul des niveaux d'énergie associés à ces impuretés.

Dans les trois chapitres suivants sont présentés les résultats pour chaque type de défauts étudiés : Tout d'abord, les impuretés de transition isolées, ensuite les impuretés de transition associées à une lacune d'oxygène ; enfin les modifications de structure électronique dues à la surface et à certains défauts présents à la surface. Ces résultats sont discutés et comparés à ceux d'autres calculs (méthode X_α). Les résultats concernant les impuretés de transition isolées, ou associées à une lacune sont aussi comparés aux résultats expérimentaux de RPE et d'absorption optique. Les résultats concernant les surfaces sont reliés aux résultats de photoémission sur SrTiO_3 .

II. METHODES D'ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE

II.1- Cristal parfait

Toutes les méthodes présentées ici sont des méthodes à 1 électron : les interactions électron-électron sont traitées dans une approximation de champ moyen . Tous les électrons ressentent un potentiel effectif, qui est la somme de leur interaction avec les autres électrons et de leur énergie potentielle dans le champ des ions. Cette approximation est jusqu'ici le point de départ de la plupart des calculs de structure électronique des solides.

II.1.1- Méthode APW

La méthode des pseudopotentiels largement utilisée pour les semi-conducteurs tétraédriques est difficile à appliquer ici, étant donné la présence d'électrons d. Le calcul de Mattheiss [3] pour SrTiO_3 a été effectué à l'aide de la méthode APW (ondes planes augmentées). Dans cette méthode on utilise une forme approchée du potentiel donnée par $V(\vec{r}) = V_m(\vec{r}) + V_\Delta(\vec{r})$ où :

- . V_m est un potentiel sphérique centré sur chaque atome i , et défini à l'intérieur d'une sphère de rayon R_i (= "muffin-tin")
- . $V_\Delta(\vec{r})$ est le complément du potentiel, qui tient compte de la variation de $V(\vec{r})$ à l'extérieur des sphères.

Les solutions de l'équation de Schrödinger peuvent alors s'exprimer comme des combinaisons linéaires de fonctions d'ondes $\phi_k(\vec{r})$. Ces fonctions d'ondes sont des solutions numériques exactes de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères de "muffin-tin" et des ondes planes de vecteur d'onde k à l'extérieur de ces sphères. Les ondes planes et les solutions exactes à l'intérieur du "muffin-tin" sont raccordées à

la surface des sphères de façon à assurer la continuité de $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ dans tout l'espace.

La solution complète est du type :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} a_{\vec{K} + \vec{K}} \phi_{\vec{K} + \vec{K}}(\vec{r})$$

Les coefficients $a_{\vec{K} + \vec{K}}$ et les valeurs de l'énergie $E(\vec{k})$ sont déterminés dans l'espace des $\vec{k}$ par l'équation séculaire suivante :

$$[(\vec{k} + \vec{K})^2 - E] a_{\vec{K} + \vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} \Gamma_{\vec{K}\vec{K}'} a_{\vec{K} + \vec{K}'} = 0$$

où $\Gamma_{\vec{K}\vec{K}'}$ peut être calculé à partir de $\phi_{\vec{K} + \vec{K}}$, $\phi_{\vec{K} + \vec{K}'}$ et du potentiel périodique $V(r)$. Ce potentiel $V(r)$ est obtenu à partir d'une superposition de potentiels atomiques. La partie d'échange et corrélation est déterminée dans une approximation locale, l'approximation X_{α} de Slater, où l'on suppose une proportionnalité entre le potentiel d'échange et corrélation en un point donné et la racine cubique de la densité électronique de même spin en ce point : $V_{\text{ext}} = a(\rho_{\uparrow})^{1/3}$.

Pour SrTiO_3 , Mattheiss doit utiliser environ 250 fonctions APW pour obtenir des résultats en énergie qui convergent à 0.001 Ry. Cela limite les possibilités de ce calcul à des points de haute symétrie, pour lesquels les dimensions de l'équation séculaire peuvent être largement réduites par les techniques de théorie des groupes. Pour obtenir les courbes $E(\vec{k})$ dans tout l'espace des $\vec{k}$, Mattheiss utilise la méthode de liaisons fortes comme méthode d'interpolation (Slater-Koster [4]).

II.1.2- Liaisons fortes ; méthode d'interpolation

Le principe de la méthode d'interpolation consiste à :

- déterminer $E(\vec{k})$ pour quelques points bien choisis dans l'espace des $\vec{k}$ en utilisant la méthode APW.

- calculer $E(\vec{k})$ par les liaisons fortes et ajuster les paramètres de cette méthode de façon à retrouver pour les points de haute symétrie choisis précédemment, les valeurs de l'énergie données par la méthode APW.

Nous exposons donc ci-dessous le principe de la méthode des liaisons fortes et l'appliquons à SrTiO_3 .

Dans cette méthode, le potentiel effectif est écrit comme une superposition de potentiels atomiques :

$$V(\vec{r}) = \sum_k V(\vec{r} - \vec{R}_k)$$

La fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger

$$H |\phi_n\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$$

pour le n ième niveau d'énergie est exprimée en combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)

$$|\phi_n\rangle = \sum_{i\ell} a_{i\ell}^n |\psi_{\ell}(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle$$

où $|\psi_{\ell}(\vec{r} - \vec{R}_i)\rangle$ est l'état de valence ℓ de l'atome i , les coefficients $a_{i\ell}^n$ sont obtenus par une méthode variationnelle.

Pour obtenir l'énergie E_n , on a à résoudre l'équation :

$$\det | H_{i\ell jm} - E_n S_{i\ell jm} | = 0$$

$$H_{i\ell jm} = \langle \psi_{\ell}(\vec{r} - \vec{R}_i) | H | \psi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle$$

$$S_{i\ell jm} = \langle \psi_{\ell}(\vec{r} - \vec{R}_i) | \psi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle$$

Dans l'approximation des liaisons fortes, on peut négliger les recouvrements .

$$S_{i\ell jm} = \delta_{ij} \delta_{\ell m}$$

L'élément de matrice $H_{i\ell jm}$ se décompose comme suit :

$$H_{i\ell jm} = \langle \psi_{\ell}(\vec{r}^> - \vec{R}_i^>) | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{1}{2} (V(\vec{r}^> - \vec{R}_j^>) + V(\vec{r}^> - \vec{R}_i^>)) | \psi_m(\vec{r}^> - \vec{R}_j^>) \rangle$$

$$(i \neq j) + \langle \psi_{\ell}(\vec{r}^> - \vec{R}_i^>) | \frac{1}{2} (V(\vec{r}^> - \vec{R}_j^>) + V(\vec{r}^> - \vec{R}_i^>)) | \psi_m(\vec{r}^> - \vec{R}_j^>) \rangle$$

$$+ \langle \psi_{\ell}(\vec{r}^> - \vec{R}_i^>) | \sum_{k \neq i} V(\vec{r}^> - \vec{R}_k^>) | \psi_m(\vec{r}^> - \vec{R}_j^>) \rangle$$

Le premier terme se réduit à des termes diagonaux E_{jm}° énergies de l'atome libre.

Le second terme est le terme à deux centres, qui donne les couplages entre atomes :

$$I_{i\ell jm} = \langle \psi_{\ell}(\vec{r}^> - \vec{R}_i^>) | \frac{1}{2} (V(\vec{r}^> - \vec{R}_j^>) + V(\vec{r}^> - \vec{R}_i^>)) | \psi_m(\vec{r}^> - \vec{R}_j^>) \rangle$$

Le troisième terme comporte des termes diagonaux

$$\Delta E_{i\ell} = \langle \psi_{\ell}(\vec{r}^> - \vec{R}_i^>) | \sum_{k \neq i} V(\vec{r}^> - \vec{R}_k^>) | \psi_{\ell}(\vec{r}^> - \vec{R}_i^>) \rangle$$

qui "renormalisent" dans le solide les énergies de l'atome libre (termes de champ cristallin) et des termes à trois centres que nous négligeons. Les éléments $\Delta E_{i\ell}$ et $I_{i\ell jm}$ ne sont pas calculés mais ajustés de façon à reproduire les valeurs $E(\vec{k}^>)$ obtenues par la méthode APW pour les points de haute symétrie. Le hamiltonien de liaisons fortes permet alors d'obtenir simplement les valeurs de $E(\vec{k}^>)$ pour toute valeur de $\vec{k}^>$. Il est également à la base du calcul des densités d'états partielles par la méthode de récursion, comme nous l'indiquons par la suite.

II.2 - Impuretés

Dans le cas d'une impureté dans le cristal, on perd les propriétés de périodicité du cristal et le théorème de Bloch ne peut plus s'appliquer. On a alors deux possibilités pour décrire le défaut, soit utiliser une méthode d'amas construit autour de l'impureté (comme dans la méthode du "scattering X_{α} "), soit employer

la méthode des fonctions de Green.

II.2.1 - "Scattering X_α "

C'est une méthode d'orbitales moléculaires calculées à partir des premiers principes sur un petit nombre d'atomes (Tossel 1974) [5]. Pour le titanate de strontium, on considère un amas constitué d'un atome de titane ou d'impureté et ses six premiers voisins oxygène. (Michel - Calendini [6]).

Le cristal est décomposé en trois régions :

- régions atomiques sphériques, qui se touchent le long des axes métal-oxygène.
- région interatomique, à l'extérieur des sphères atomiques, qui est englobée dans une grande sphère,
- région extramoléculaire (extérieure à la grande sphère). Cette région n'est pas traitée explicitement dans la méthode X_α . Néanmoins dans un composé ionique comme SrTiO_3 , cette région extramoléculaire est indispensable pour assurer la neutralité électrique du solide.

On simule alors son influence par une couche uniforme de charge positive à l'intérieur de la grande **sphère** ("sphère de Watson ") de façon à assurer la neutralité électrique de l'amas.

La résolution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la **sphère** de Watson s'effectue de façon très analogue à celle de la méthode APW. La petite taille de l'amas permet de rendre le calcul "self-consistant" : le potentiel est recalculé à partir des fonctions d'ondes obtenues à l'étape précédente, puis l'équation de Schrödinger est à nouveau résolue, fournissant de nouvelles fonctions d'ondes ; le processus est répété jusqu'à ce que le potentiel n'évolue plus.

La principale difficulté de ce type de modèles est liée au petit nombre d'atomes pris en compte : l'amas présente une sur-

face très importante par rapport à son volume. Les états associés à cette surface interfèrent avec les états associés au défaut que l'on veut étudier. L'utilisation de conditions aux limites périodiques supprime la surface, mais introduit des interactions défaut-défaut. Il apparaît donc des bandes dues aux défauts, au lieu de niveaux localisés.

Notons également que, pour assurer la stabilité des états excités, il est nécessaire d'augmenter la charge positive dans la sphère de Watson au delà de la neutralité (de $+ \frac{1}{2} e$ dans le calcul de Michel-Calendini par exemple). La bande de conduction n'est de toute façon pas très bien décrite dans ce modèle. Largement appliquée dans le cas des semi-conducteurs tétraédriques, la méthode donne des résultats vraisemblables pour les ions de transition en position substitutionnelle (Hemstreet |8|), ce qui n'est pas le cas pour les interstitiels (De Leo et al |9|).

II.2.2 - Fonctions de Green.

C'est la méthode que nous avons utilisée dans notre travail, car elle présente plusieurs avantages :

- On peut obtenir les densités d'états sans calculer les relations de dispersion $E(k)$, et on peut calculer la trace de G sur la base complète qui convient le mieux au problème traité. Ces éléments seront présentés dans le premier paragraphe.

- On peut calculer directement les fonctions de Green dans le cristal perturbé, parce que cette méthode de calcul dans l'espace direct ne fait pas appel au théorème de Bloch. Nous précisons ce point dans le 2ème paragraphe.

a) Fonctions de Green et densités d'états

On définit la fonction de Green par :

$$G(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} (E - H + i\eta)^{-1}$$

(Lannoo, Bourgoin, Pêcheur |10|)

Si le hamiltonien a pour valeurs propres E_n et pour fonctions propres $\phi_n(r)$:

$$G(n, E) = \langle \phi_n | G | \phi_n \rangle$$

$$G(n, E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} (E - E_n + i\eta)^{-1} \quad (1)$$

D'où, en désignant par P la partie principale :

$$G(n, E) = P \frac{1}{E - E_n} - i\pi \delta(E - E_n)$$

On peut déduire la densité d'états $n(E)$ en calculant la trace :

$$\text{Tr } G(E) = \sum_n G(n, E)$$

$$\text{et } n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr } G(E)$$

De l'équation (1), on peut également déduire les éléments de matrice de G dans l'espace des coordonnées

$$G(r, r', E) = \sum_n \phi_n^*(\vec{r}) G(n, E) \phi_n(\vec{r}') \quad (2)$$

On introduit alors la densité d'états locale :

$$\begin{aligned} n(\vec{r}, E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im } G(r, r', E) \\ &= \sum_n |\phi_n(\vec{r})|^2 \delta(E - E_n) \end{aligned}$$

et la densité de charge est donnée par :

$$n(\vec{r}) = 2 \int^{E_F} n(\vec{r}, E) dE = 2 \sum_{n_{\text{occ}}} |\phi_n(\vec{r})|^2$$

ou E_F est l'énergie de Fermi, et donc la sommation est étendue aux états occupés.

Cette formule est utilisée dans les calculs self-consistants pour obtenir la densité de charge (Baraff et Schlüter [11])

Dans les calculs de liaisons fortes, ne connaissant pas explicitement ϕ_n , on s'intéresse plutôt aux densités d'états partielles sur un état atomique ℓ de l'atome i . On déduit de la for-

mule (2) :

$$G(i, \ell, j, m, E) = \sum_n a_{i, \ell}^n \star G(n, E) a_{j, m}^n$$

$$\begin{aligned} d'ou \ n(i, \ell, E) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G(i, \ell, i, \ell, E) \\ &= \sum_n |a_{i, \ell}^n|^2 \delta(E - E_n) \end{aligned}$$

b) Fonctions de Green et perturbations locales

L'utilité des fonctions de Green est de permettre le traitement d'une perturbation localisée (mais de valeur arbitrairement forte) sans faire d'approximation d'amas.

Soit H^0 , le hamiltonien du cristal parfait, et $H = H^0 + V$ le hamiltonien perturbé par un potentiel localisé V . Cette perturbation peut introduire des états liés dans le gap et modifier la densité d'états dans les bandes.

b₁) états liés.

Les états liés sont donnés par l'équation :

$$\det (E - H) = 0$$

On peut l'écrire :

$$\det | (E - H^0) (1 - (E - H^0)^{-1} V) | = 0$$

Dans une bande d'énergie interdite (gap) du cristal parfait cette équation se réduit à

$$\det | 1 - (E - H^0)^{-1} V | = 0$$

$$\text{soit } \det | 1 - G^0(E) V | = 0$$

La perturbation localisée V peut s'écrire comme une petite matrice V_{11} dont les éléments sont les éléments de matrice reliant un petit nombre d'orbitales de la base, situées au voisinage du défaut :

$$V = \begin{bmatrix} V_{11} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{d'où} \quad 1 - G^{\circ}(E)V = \begin{bmatrix} 1_{11} - G_{11}^{\circ}(E) V_{11} & 0 \\ -G_{21}^{\circ}(E) V_{11} & 1_{22} \end{bmatrix}$$

et

$$\det (1 - G^{\circ}(E)V) = \det (1_{11} - G_{11}^{\circ}(E) V_{11})$$

Le déterminant se réduit à un déterminant de petites dimensions, sans aucune approximation d'amas. Il est alors très simple d'obtenir les états liés en résolvant l'équation

$$\det (1 - G_{11}^{\circ} V_{11}) = 0$$

b₂) modifications dans les bandes

A partir de la formule

$$n(E) = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Tr} G(E) ,$$

on peut déduire l'expression de la variation de la densité d'états dans les bandes. :

$$\delta n(E) = n(E) - n^{\circ}(E) = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Log} \det (1 - G^{\circ}V)$$

due à la perturbation (Lannoo, Bourgoin, Pêcheur. [10]).

A partir de $G^{\circ}(E)$ et de V , on peut obtenir aussi les densités d'états partielles dans le cristal perturbé à l'aide de l'équation de Dyson.

b₃) Equation de Dyson

Connaissant les éléments matriciels de la fonction de Green G° du cristal parfait diagonalisée dans une base d'ondes de Bloch et la forme de V , on peut déduire les éléments matriciels de $G(E)$ par l'équation de Dyson, que l'on obtient ainsi :

$$\frac{1}{E-H} = \frac{1}{E-H_0} (E - H_0 - V + V) \frac{1}{E-H}$$

D'où :

$$G(E) = G^{\circ}(E) + G^{\circ}(E) V G(E)$$

b₄) Méthode de récursion

Au lieu de calculer G à partir de G° et V , on peut également en liaisons fortes calculer directement G à l'aide de la méthode de récursion (Haydock, Heine, Kelly [12])

La première étape consiste à faire un changement de base à partir des orbitales atomiques $\psi_{i\ell}$ qui ont été orthogonalisées à une nouvelle base ϕ_n^{ℓ} .

Cette nouvelle base s'obtient par l'algorithme suivant, en partant de $\psi_{0\ell}$:

$$\phi_1^{\ell} = \psi_{0\ell}$$

$$\phi_2^{\ell} = H \phi_1^{\ell} - a_1 \phi_1^{\ell}$$

$$\phi_3^{\ell} = H \phi_2^{\ell} - a_2 \phi_2^{\ell} - b_1 \phi_1^{\ell}$$

$$\phi_{n+1}^{\ell} = H \phi_n^{\ell} - a_n \phi_n^{\ell} - b_{n-1} \phi_{n-1}^{\ell}$$

Les coefficients a_n et b_{n-1} sont choisis tels que ϕ_{n+1}^{ℓ} soit orthogonal à ϕ_n^{ℓ} et ϕ_{n-1}^{ℓ} , les deux vecteurs précédents. On peut montrer que :

1) ϕ_{n+1}^{ℓ} est orthogonal à tous les ϕ_m^{ℓ} précédents

2) dans cette nouvelle base, les seuls éléments non nuls de H sont

$$H_{nn} = a_n; H_{n-1 n} = H_{n n-1} = (b_{n-1})^{\frac{1}{2}}$$

Le hamiltonien dans cette nouvelle base est donc identique à celui d'une chaîne linéaire avec des éléments diagonaux a_n et une interaction en premiers voisins $(b_n)^{\frac{1}{2}}$.

On peut établir une relation entre $G(1,1,E)$ et $G'(2,2,E)$ qui est la fonction de Green diagonale pour ϕ_2^l , quand le premier étage de la chaîne ϕ_1^l a été enlevé. L'équation de Dyson permet d'écrire, en considérant $\sqrt{b_1}$ comme potentiel de perturbation ($V_{12} = V_{21} = \sqrt{b_1}$) :

$$\begin{aligned} G(1,1,E) &= G'(1,1,E) + G'(1,1,E) \sqrt{b_1} G(1,2,E) \\ G(1,2,E) &= G'(2,2,E) \sqrt{b_1} G(1,1,E) \\ \text{où } G'(1,1,E) &= \frac{1}{E - a_1} \end{aligned}$$

Ce qui, après élimination de $G(1,2,E)$ se réduit à :

$$G(1,1,E) = \frac{1}{E - a_1 - b_1 G'(2,2,E)}$$

En répétant le processus, on obtient :

$$G'(2,2,E) = \frac{1}{E - a_2 - b_2 G'(3,3,E)}$$

$$G'(n-1, n-1, E) = \frac{1}{E - a_{n-1} - b_{n-1} G'(n,n,E)}$$

où $G'(n,n,E)$ est la fonction de Green diagonale pour ϕ_n^l , où les $n-1$ états précédents de la chaîne ont été enlevés. Cette procédure conduit à une représentation en fractions continues de la fonction de Green $G(1,1,E)$.

Pour un hamiltonien en liaisons fortes donné H , les coefficients a_n et b_n sont obtenus numériquement en utilisant l'algorithme précédent. On peut ainsi calculer un nombre fini de coefficients (de 10 à 20 en général) et pour terminer la fraction à l'étage n , on peut, dans les cas simples, utiliser la fonction

$$G'(n,n,E) = \frac{(E-a) - \sqrt{(E-a)^2 - 4b}}{2b}$$

qui est solution de

$$G'(n,n,E) = \frac{1}{E - a - b G'(n,n,E)}$$

Les coefficients a et b sont reliés aux limites de bandes E_{inf} et E_{sup} par les relations :

$$a = \frac{E_{\text{sup}} + E_{\text{inf}}}{2} \quad b = \frac{(E_{\text{sup}} - E_{\text{inf}})^2}{16}$$

Ceci conduit à une partie imaginaire nulle de $G(0,\ell,0,\ell,E)$ à l'extérieur de l'intervalle $(E_{\text{inf}}, E_{\text{sup}})$.

Dans les cas complexes (modèles en seconds voisins de SrTiO_3) cette méthode de terminaison introduit des pics supplémentaires dans la densité d'états (il y a trop peu de a_n et b_n calculés). On peut alors procéder autrement, en ne cherchant pas à terminer la fraction continue : si l'on s'arrête à l'étage n, le hamiltonien peut être représenté par une matrice tridiagonale $n \times n$ que l'on peut diagonaliser. On obtient ainsi n valeurs propres ϵ_i et n fonctions propres a_i^ℓ . La fonction de Green est alors donnée par :

$$\begin{aligned} \text{Re } G(\ell, \ell, E) &= \frac{1}{n} \sum_i \frac{|a_i^\ell|^2}{E - \epsilon_i} \\ \text{Im } G(\ell, \ell, E) &= -\frac{\pi}{n} \sum_i |a_i^\ell|^2 \delta(E - \epsilon_i) \end{aligned}$$

ainsi que l'a montré Gordon (1968) [13].

Dans ce cas un élargissement gaussien de ces fonctions δ permet d'obtenir une représentation de la densité d'états.

III. ETUDE DU CRISTAL PARFAIT DE SrTiO_3

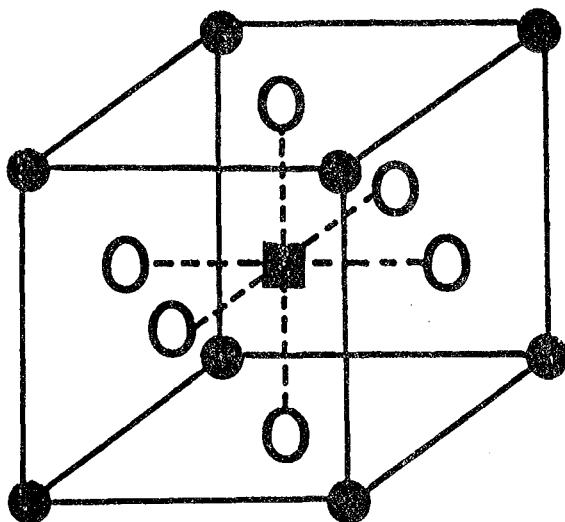


Figure III .1 - Structure atomique du titanate de strontium dans la symétrie de type perovskite cubique. L'atome de titane est au centre du cube, entouré d'un octaèdre de six atomes d'oxygène. Les atomes de strontium sont sur les sommets du cube.

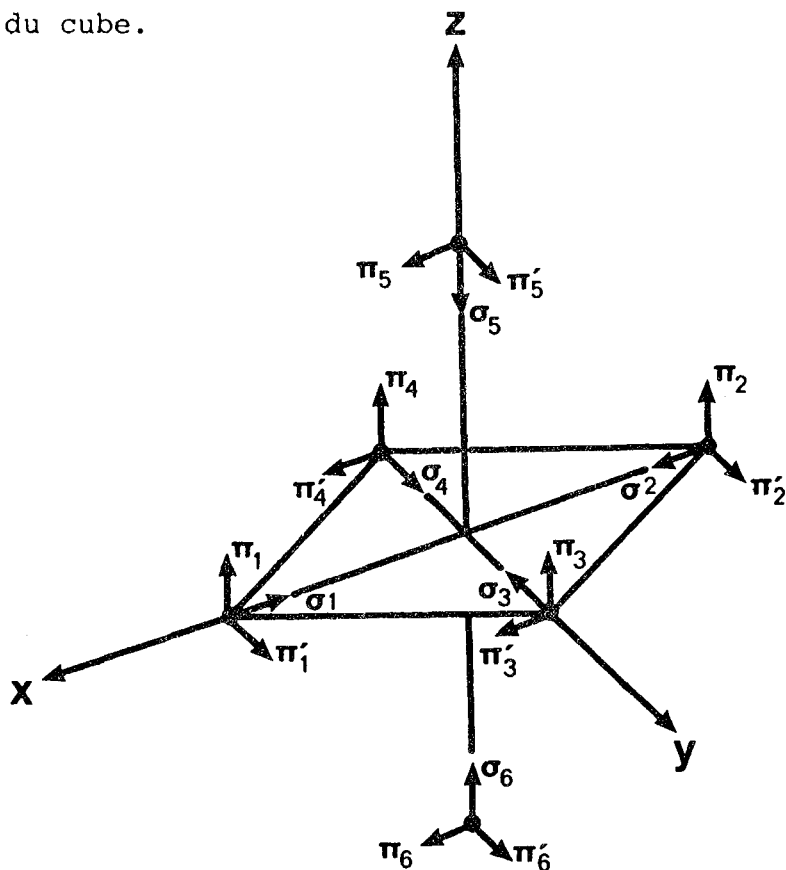


Figure III. 2 - Représentation schématique des orbitales des atomes du complexe TiO_6 .

III.1- Structure cristalline

Le titanate de strontium a une structure cubique, au dessus de 110 K, de type perovskite : les sommets du cube sont occupés par des atomes de strontium, les centres des faces par des atomes d'oxygène et le centre du cube par un atome de titane, comme le montre la fig. III.1- Le groupe d'espace est O_h^1 et le réseau de Bravais est cubique simple.

Pour déterminer la structure de bandes de ce composé, le modèle des liaisons fortes est utilisé à partir des orbitales atomiques s, p, et d sur chaque type d'atome. Nous limitons notre étude aux 9 bandes de valence supérieures et aux 5 bandes de conduction inférieures, respectivement dues aux orbitales p des oxygènes et aux orbitales d du titane. En effet, d'après les calculs APW, l'ion strontium est complètement ionisé, donnant ses deux électrons de valence à l'oxygène et au titane. Les bandes d sont séparées en bandes π (xy, yz, zx) et σ ($3z^2 - r^2, x^2 - y^2$) sous l'action du champ cristallin cubique produit par l'octaèdre d'oxygènes entourant le titane, comme le montre la fig. III.2-

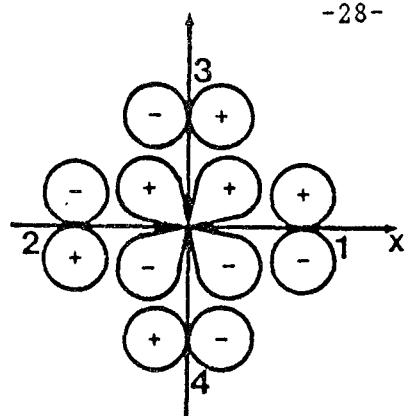
III.2- Structure de bande

Le modèle le plus simple consiste à supposer seulement des interactions en premiers voisins entre titane et oxygène. Dans ce cas, Wolfram [14] a montré que la densité d'états π pouvait se calculer analytiquement et qu'elle donnait une bonne approximation des résultats APW de Mattheis [3] .

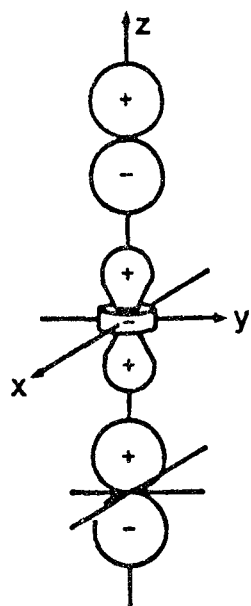
III.2-1- Modèle en premiers voisins : bandes π

On peut décrire les bandes π à partir de trois paramètres :

- $E_{p\pi}$ énergie diagonale des bandes sur l'oxygène
- $E_{d\pi}$ énergie diagonale des bandes t_{2g} sur le titane



(a)



(b)

Figure III.3 - Liaisons entre les orbitales d de l'atome de titane et les orbitales p des atomes d'oxygène.

- a) Liaisons π avec une orbitale d_{xy}
- b) Liaisons σ avec une orbitale $d_{3z^2-r^2}$

et

- $I_{pd\pi}$ l'intégrale de transfert entre oxygène et titane, comme le montre la Fig. III.3a.

Dans l'approximation en premiers voisins le bloc π du hamiltonien dans l'espace des k se sépare en trois blocs identiques (k_x, k_y) , (k_y, k_z) et (k_z, k_x) . (Wolfram 1972). Un bloc du hamiltonien correspondant aux bandes π dans le sous-espace k_x, k_y peut s'écrire :

$$\begin{bmatrix} E_{d\pi} & 2i I_{pd\pi} \sin \frac{k_x a}{2} & 2i I_{pd\pi} \sin \frac{k_y a}{2} \\ - 2i I_{pd\pi} \sin \frac{k_x a}{2} & E_{p\pi} & 0 \\ - 2i I_{pd\pi} \sin \frac{k_y a}{2} & 0 & E_{p\pi} \end{bmatrix}$$

dont les valeurs propres sont données par :

$$E = E_{p\pi}$$

$$E = \frac{E_{d\pi} + E_{p\pi}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_{d\pi} - E_{p\pi})^2 + 16 I_{pd\pi}^2 \left(\sin^2 \frac{k_x a}{2} + \sin^2 \frac{k_y a}{2} \right)}$$

où a est la distance entre premiers voisins. Il y a donc au total trois bandes plates sur les atomes d'oxygène, trois bandes de valence bidimensionnelles et trois bandes de conduction équivalentes.

On peut déduire la fonction de Green du système par intégration sur la zone de Brillouin :

$$G^\pi(E) = \frac{a^2}{4\pi^2} 4 \int_0^{\pi/a} \int_0^{\pi/a} \frac{2E dk_x dk_y}{E^2 - \frac{1}{4} \Delta^2 - 4 I_{pd\pi}^2 \left(\sin^2 \frac{k_x a}{2} + \sin^2 \frac{k_y a}{2} \right)} + \frac{1}{E - E_{p\pi}}$$

où pour simplifier, on a posé :

$$\Delta = E_{d\pi} - E_{p\pi} \quad \text{et} \quad \frac{E_{d\pi} + E_{p\pi}}{2} = 0$$

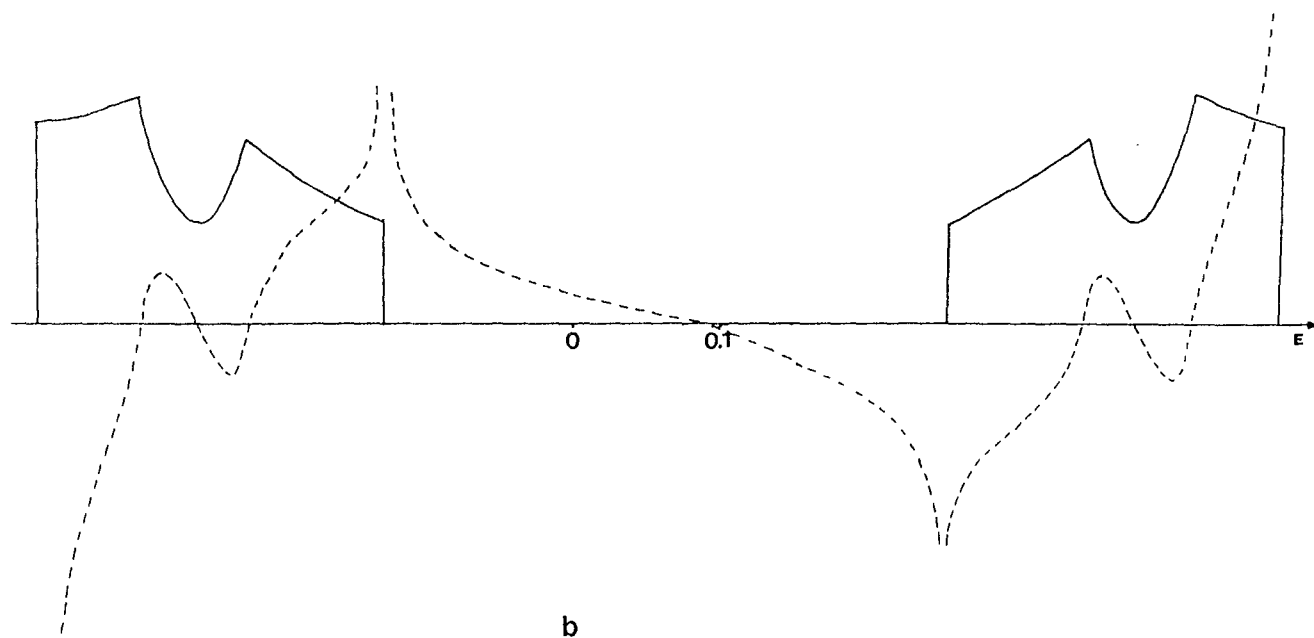
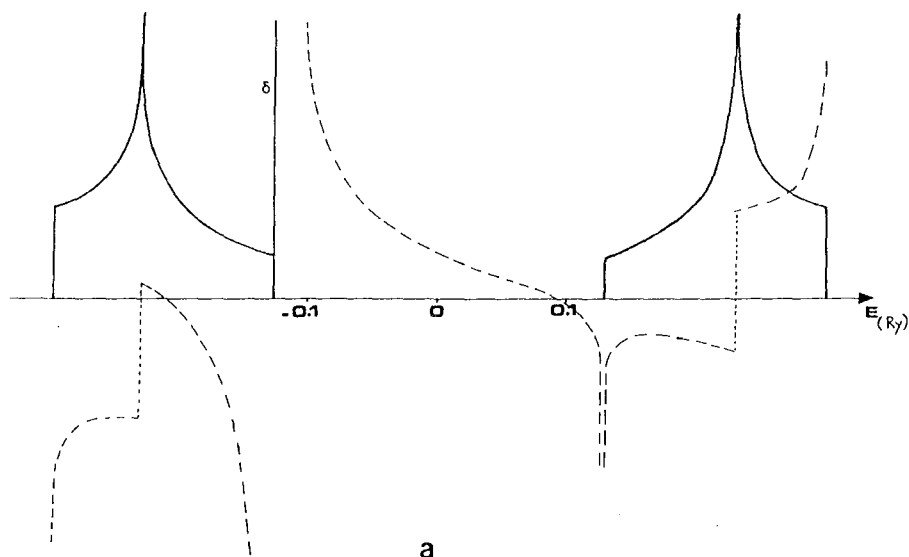


Figure III.4 - Représentation des densités d'états (en traits pleins) et des parties réelles des fonctions de Green (en pointillés) dans l'approximation du modèle en premiers voisins :

a) bande π

b) bande σ

(La contribution δ au sommet de la bande de valence σ n'est pas représentée.)

L'intégrale ci-dessus s'exprime en fonction de l'intégrale complète elliptique $K(\xi)$ et le résultat complet est le suivant :

à l'extérieur des bandes $(E^2 - \frac{\Delta^2}{4} - 4 I_{pd\pi}^2 > 0)$

$$G^\pi(E) = \frac{E}{\pi I_{pd\pi}^2} \frac{1}{\xi} K\left(\frac{1}{\xi}\right) + \frac{1}{E - E_{p\pi}}$$

à l'intérieur des bandes :

$$\text{Re } G^\pi(E) = \frac{E}{\pi I_{pd\pi}^2} \text{signe}(\xi) K(\xi) + \frac{1}{E - E_{p\pi}}$$

$$\text{Im } G^\pi(E) = -\frac{|E|}{\pi I_{pd\pi}^2} K(\xi') - \pi \delta(E - E_{p\pi})$$

où l'on a posé

$$\xi = \frac{E^2}{4 I_{pd\pi}^2} - \frac{\Delta^2}{16 I_{pd\pi}^2} - 1$$

$$\text{et } \xi' = \sqrt{1 - \xi^2}$$

La densité d'états $n^\pi(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G^\pi(E))$ est représentée à la figure III.4. On remarquera les discontinuités aux limites de bandes, et la singularité logarithmique dans la bande, qui sont dues au caractère bidimensionnel de ces bandes π .

III. 2-2- Modèle en premiers voisins : bandes σ

Les bandes σ sont décrites par trois paramètres :

- $E_{p\sigma}$ énergie diagonale des bandes sur l'oxygène
 - $E_{d\sigma}$ énergie diagonale des bandes e_g sur le titane
 - et
 - $I_{pd\sigma}$ intégrale de transfert entre oxygène et titane
- comme le montre la figure III.3b.

Un bloc de l'hamiltonien correspondant aux bandes σ s'écrit :

$$\begin{bmatrix} E_{d\sigma} & 0 & -i I_{pd\sigma} S_x & -i I_{pd\sigma} S_y & 2i I_{pd\sigma} S_z \\ 0 & E_{d\sigma} & \sqrt{3}i I_{pd\sigma} S_x & -\sqrt{3}i I_{pd\sigma} S_y & 0 \\ i I_{pd\sigma} S_x & -\sqrt{3}i I_{pd\sigma} S_x & E_{p\sigma} & 0 & 0 \\ i I_{pd\sigma} S_y & +\sqrt{3}i I_{pd\sigma} S_y & 0 & E_{p\sigma} & 0 \\ -2i I_{pd\sigma} S_z & 0 & 0 & 0 & E_{p\sigma} \end{bmatrix}$$

$$\text{où l'on a posé } S_x = \sin \frac{k_x a}{2}, S_y = \sin \frac{k_y a}{2}, S_z = \sin \frac{k_z a}{2}$$

Les solutions de l'équation aux valeurs propres de cet hamiltonien sont :

$$E = E_{p\sigma}$$

$$E_{\pm} = \frac{E_{p\sigma} + E_{d\sigma}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{d\sigma} - E_{p\sigma}}{2}\right)^2 + 2I_{pd\sigma}^2 (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) \pm 2I_{pd\sigma}^2 x}$$

$$\sqrt{S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - S_x^2 S_y^2 - S_x^2 S_z^2 - S_y^2 S_z^2}$$

La fonction de Green $G^{\sigma}(E)$ s'écrit :

$$G^{\sigma}(E) = \frac{1}{E - E_{p\sigma}} + \sum_k \frac{1}{E - E_{\sigma}^+} + \sum_k \frac{1}{E - E_{\sigma}^-}$$

Dans ce cas, la sommation dans l'espace des k n'est pas analytique mais Wolfram donne une forme approchée de la densité d'états $\rho^{\sigma}(\epsilon)$ en fonction du paramètre "universel" ϵ :

$$\epsilon = \frac{E - \frac{(E_{d\sigma} + E_{p\sigma})^2}{4} - \frac{(E_{d\sigma} - E_{p\sigma})^2}{4}}{I_{pd\sigma}^2} - 3$$

Nous avons paramétré cette forme, considérant qu'elle pouvait se représenter par deux droites symétriques et une demi-ellipse, dont la profondeur est fixée par la condition

$$\int_{Bc} n^{\sigma}(E) dE = 2, \text{ puisque 2 bandes de conductions (BC)}$$

(de valence) sont décrites.

$n^{\sigma}(E)$ est la densité d'états σ de notre système, déduite de $\rho^{\sigma}(\epsilon)$ par la relation :

$$n^{\sigma}(E) = \frac{2}{I_{pd\sigma}} \left| E - \frac{E_{p\sigma} + E_{d\sigma}}{2} \right| \rho^{\sigma}(\epsilon) + \delta(E - E_{p\sigma}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G^{\sigma}(E)$$

La partie réelle de la fonction de Green peut être obtenue analytiquement en utilisant la relation de dispersion :

$$\text{Re } G^{\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int \frac{\text{Im } G^{\sigma}(E') dE'}{E - E'}$$

(voir figure III.4)

III.2-3 Modèle en seconds voisins

Dans ce modèle, nous avons introduit des interactions entre les atomes d'oxygène : par souci de simplicité, nous n'avons introduit que le terme prépondérant $I_{pp\sigma}$. Ce choix permet une bonne description de la structure de bande de Mattheiss avec seulement sept paramètres de liaisons fortes. (Tableau III.1) En effet, dans le modèle précédent, le haut de la bande de valence est formé de bandes plates π et σ , que l'on élargit par convolution avec une gaussienne.

En faisant intervenir les interactions O - O, les bandes plates sont élargies et on obtient un pic comportant une certaine structure, qui reproduit bien les résultats expérimentaux (nous y reviendrons en IV). Signalons que pour conserver les mêmes largeurs de bandes, l'introduction de $I_{pp\sigma}$ entraîne une modification de la valeur de E_p .

$E_{p\sigma}$	$E_{p\pi}$	$E_{d\pi}$	$E_{d\sigma}$	$I_{pd\pi}$	$I_{pd\sigma}$	I_{ppo}	$I_{pp\pi}$
-0.90	-0.90	3.20	5.40	1.13	- 2.31	0.318	0.0

TABLEAU III.1 : Paramètres LCAO utilisés dans ce travail pour le cristal parfait ; les énergies sont en eV.

III. 2-4- Champs cristallins : corrections d'orthogonalisation

Dans la méthode des liaisons fortes, avec des orbitales orthogonales, le champ cristallin dans le cristal parfait est représenté par le terme $\Delta E = E_o - E_f$ qui est déterminé, comme les termes I , par ajustement sur les résultats de calculs en APW.

Pour l'étude du défaut, il est utile de disposer d'une méthode de calcul pour ΔE , car le champ cristallin ne sera plus le même sur l'impureté. Le champ cristallin a deux origines possibles : le potentiel électrostatique dû aux voisins de l'atome (terme direct) et un terme dû à la liaison covalente elle-même. Le terme direct est généralement considéré comme négligeable devant le terme de covalence. Mattheiss [15] étudie ce second terme dans le cas du cristal parfait. Il montre qu'il est dû au recouvrement des fonctions d'ondes et à la formation de liaisons partiellement covalentes entre les orbitales d du métal de transition et les orbitales s et p du ligand. Comme les recouvrements métal-ligand sont faibles, ils peuvent être traités en perturbation si bien que des expressions explicites peuvent être obtenues pour l'effet de champ cristallin dans la base orthogonalisée que nous utilisons.

(on néglige la nonorthogonalité des orbitales en deuxièmes voisins et les interactions en troisièmes voisins).

a) Cas des orbitales s

Les orbitales s de l'oxygène forment une bande étroite située à plus basse énergie que les bandes p, qui forment la bande de valence considérée dans notre étude. Ces orbitales s de l'oxygène ne sont donc pas incluses dans notre base d'orbitales, elles contribuent seulement à l'effet de champ cristallin. Ceci peut être montré avec la représentation matricielle proposée par Löwdin [16]. L'équation d'onde pour des orbitales non orthogonales 2s de l'oxygène et e_g du titane peut s'écrire :

$$\begin{pmatrix} H_{ss} & H_{sd} \\ H_{ds} & H_{dd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_s \\ C_d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_d & ES_{ds} \\ ES_{ds} & E_d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_s \\ C_d \end{pmatrix}$$

Si l'on élimine C_s , il reste une seule équation comportant un hamiltonien effectif $\hat{H}_{dd}$ et C_d : $\hat{H}_{dd} C_d = E C_d$

$$\text{où } \hat{H}_{dd} = H_{dd} + (H_{ds} - ES_{ds}) (E_d - H_{ss})^{-1} (H_{sd} - ES_{sd})$$

qui est du type :

$$\hat{H}_{dd} = H_{dd} + \Delta^s e_g$$

Ce terme vaut : (avec $E \approx E_d$)

$$\Delta^s e_g = \frac{3(S_s E_d - I_{sd\sigma})^2}{2(E_d - E_s)}$$

b) cas des orbitales p

Contrairement aux orbitales s, les orbitales p sont incluses explicitement dans notre calcul, mais pas les recouvrements pd . Bien que ces recouvrements soient faibles, ils conduisent à des effets de champ cristallin non négligeables.

Pour en tenir compte, nous utilisons donc la procédure d'orthogonalisation proposée par Pécheur et al [17]. Les orbitales de métal d sont orthogonalisées aux orbitales p des premiers voisins, au lieu d'effectuer une orthogonalisation symétrique (Löwdin). La raison physique en est que les états antiliants du hamiltonien total qui doivent être orthogonaux aux états liants situés à plus basse énergie sont en majeure partie de type-métal alors que ces derniers sont de type-ligand. Les orbitales ϕ_d orthogonalisées sont données en termes d'orbitales non orthogonalisées ψ_d par :

$$\phi_d = \psi_d - \sum_p S_{dp} \psi_p$$

La sommation sur p est sur les premiers voisins de l'orbitale d. Les nouvelles orbitales sont orthogonales entre elles si on néglige les termes en S^2 .

Nous utilisons alors la base (ϕ_d, ψ_p) au lieu de la base (ψ_d, ψ_p) . A l'aide de l'expression précédente pour ϕ_d , les éléments matriciels dans la nouvelle base s'obtiennent facilement. Les interactions oxygène - oxygène en seconds voisins ne sont pas modifiées :

$$\tilde{H}_{pp'} = H_{pp'}$$

Pour les interactions entre premiers voisins, nous obtenons

$$\tilde{H}_{pd} = \langle \phi_d | H | \psi_p \rangle = \langle \psi_d | H | \psi_p \rangle - \sum_{p'} S_{dp'} \langle \psi_{p'} | H | \psi_p \rangle$$

$$= H_{pd} - E_p S_{dp}$$

Nous négligeons les termes avec $p \neq p'$, qui sont des produits des recouvrements par des interactions (faibles) entre seconds voisins oxygène. $\tilde{H}_{dp}$ est indépendant du choix de l'origine des énergies, comme ce doit être le cas pour un hamiltonien orthogonal (Mattheiss [21]). De la même façon, on obtient pour

	étage	1ers voisins	2èmes voisins
π	1	$4 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\pi} \end{smallmatrix}$	$4 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\pi} \end{smallmatrix}$
	2	$\begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\pi} \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\pi} \end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pp\sigma} \end{smallmatrix}$
	3	$3 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\pi} \end{smallmatrix}$	
σ	1	$3 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\sigma} \end{smallmatrix}$	$3 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\sigma} \end{smallmatrix}$
	2	$\begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\sigma} \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\sigma} \end{smallmatrix} + 2 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pp\sigma} \end{smallmatrix}$
	3	$2 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\sigma} \end{smallmatrix}$	

a) Métal au centre

	étage	1ers voisins	2èmes voisins
π	1	$2 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\pi} \end{smallmatrix}$	$2 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\pi} \end{smallmatrix} + 2 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pp\sigma} \end{smallmatrix}$
	2	$3 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\pi} \end{smallmatrix}$	
	3	$\begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\pi} \end{smallmatrix}$	
σ	1	$2 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\sigma} \end{smallmatrix}$	$2 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\sigma} \end{smallmatrix} + 4 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pp\sigma} \end{smallmatrix}$
	2	$2 \begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\sigma} \end{smallmatrix}$	
	3	$\begin{smallmatrix} 2 \\ I_{pd\sigma} \end{smallmatrix}$	

b) Oxygène au centre

Tableau III.2 : Expressions des coefficients b de la décomposition en fractions continues, pour les premiers étages, dans les deux approximations utilisées dans ce travail.

les éléments diagonaux d :

$$\tilde{H}_{dd} = \langle \phi_d | H | \phi_d \rangle$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{dd} = \langle \psi_d | H | \psi_d \rangle &- \sum_p S_{dp} \langle \psi_p | H | \psi_d \rangle \\ &- \sum_p S_{pd} \langle \psi_d | H | \psi_p \rangle \end{aligned}$$

La sommation est étendue sur les orbitales p des premiers voisins de l'atome de titane. Nous avons conservé le produit des recouvrements par les interactions (fortes) en premiers voisins. Les termes en S^2 ont été négligés. Ceci autorise également le remplacement de H_{pd} par $\tilde{H}_{pd}$. On obtient donc le résultat :

$$\Delta E_d^p = \tilde{H}_{dd} - H_{dd}$$

$$\Delta E_d^p = - \sum_p (S_{pd} H_{dp} + S_{dp} H_{pd})$$

Cette expression peut être utilisée pour calculer Δe_g^p et Δt_{2g}^p à partir des paramètres à deux centres du hamiltonien de liaisons fortes S_σ , S_π , $I_{pd\sigma}$, et $I_{pd\pi}$ et on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta e_g^p &= - 6 S_\sigma (I_{pd\sigma} - E_p S_\sigma) \\ \Delta t_{2g}^p &= - 8 S_\pi (I_{pd\pi} - E_p S_\pi) \end{aligned}$$

A partir du paramétrage de Mattheiss, on trouve $\Delta e_g^{s \approx} \Delta e_g^p$; par la suite, il sera donc supposé que $\Delta e_g = 2 \Delta e_g^p$, ce qui élimine la contribution des bandes s.

Si l'on évalue numériquement ces deux termes à partir des paramètres de notre travail (tableau III.1.) et des valeurs des recouvrements données par Mattheiss [18], on trouve :

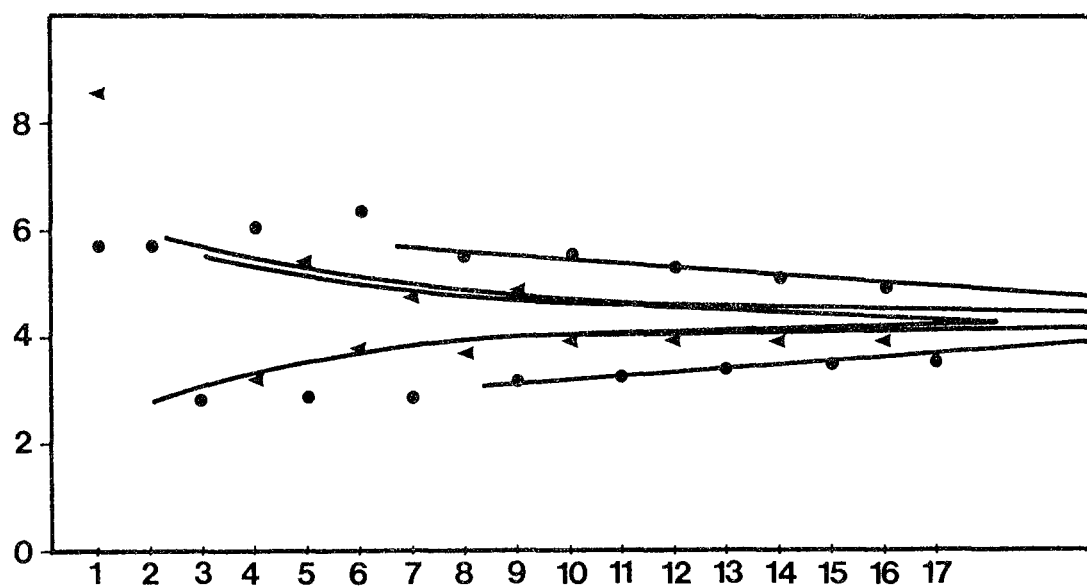
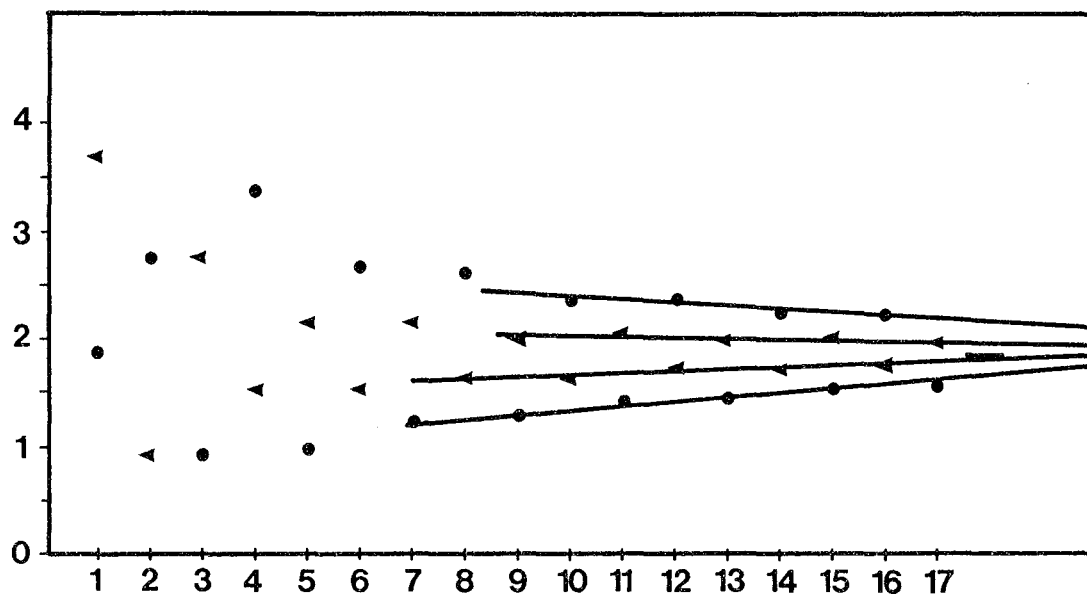


Figure III. 5 - Représentation de la convergence des coefficients b_n de la méthode de récursion ; en haut, pour la partie π et en bas pour la partie σ .

▲ : sur les atomes de titane
 ● : sur les atomes d'oxygène

$$\Delta e_g = 2.2 \text{ eV et } \Delta t_{2g} = 0.5 \text{ eV,}$$

ce qui conduit à : $E_{d\sigma} - E_{d\pi} = 1.7 \text{ eV}$ au lieu de $E_{d\sigma} - E_{d\pi} = 2.2 \text{ eV}$, valeur obtenue directement à partir du paramétrage. Quoique l'accord ne soit pas parfait, la méthode donne le bon ordre de grandeur pour le champ cristallin, et les expressions précédentes ont été utilisées dans la suite de notre travail pour tenir compte de la variation de champ cristallin associée à chaque type de défaut.

III. 3- Calcul des densités d'états

Le calcul des densités d'états à partir du hamiltonien de liaisons fortes ainsi que les calculs de fonctions de Green pour le cristal perturbé ont été effectués à l'aide de la méthode de récursion, quand elles ne pouvaient pas être obtenues analytiquement.

III. 3-1- Modèle en premiers voisins

Nous avons mené le calcul dans un amas de 5 685 atomes, si un atome de métal est au centre, et de 5 745 atomes, si un atome d'oxygène est au centre, et obtenu les valeurs des a_n et b_n jusqu'à $n = 15$. Dans ce cas limité aux interactions entre premiers voisins, chaque niveau du développement décrit alternativement des couches composées uniquement d'oxygènes ou de métal. On obtient donc pour a_n alternativement $E_{p\pi}$ et $E_{d\pi}$ pour les bandes π ($E_{p\sigma}$ et $E_{d\sigma}$ pour les bandes σ). Le calcul des premiers b_n peut être effectué à la main. Les résultats en sont donnés dans le tableau III. 2-. La convergence des b_n vers la valeur b donnée précédemment est alternée et assez lente comme le montre la Fig. III. 5- La méthode usuelle de terminaison de la fraction continue présentée au § précédent ne convient donc pas à notre problème, et induit des oscillations perturbant la forme de la densité d'états. La fraction continue a donc été réécrite sous la forme suivante, faisant apparaître le "double étage".

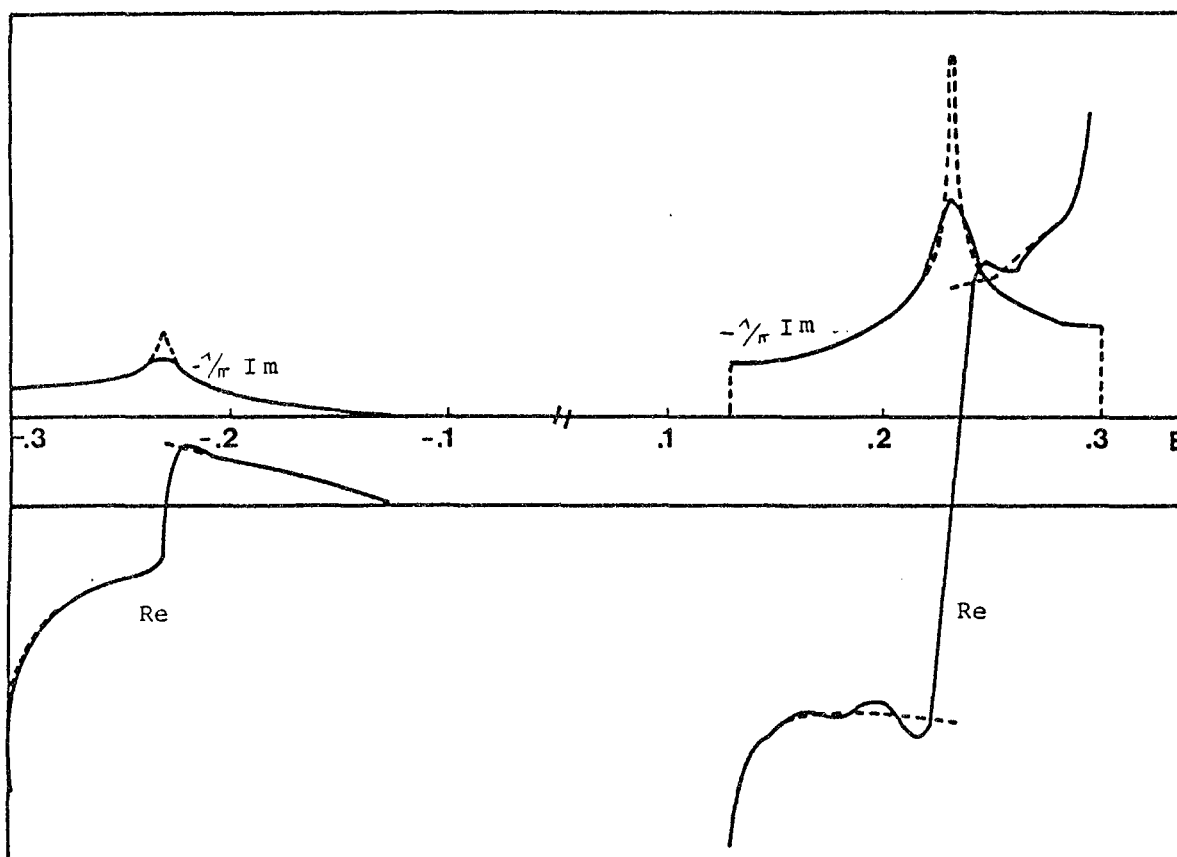


Figure III. 6 - Comparaison entre les partie réelle (Re) et partie imaginaire (Im) de la fonction de Green π sur le titane calculées d'une part analytiquement (en pointillés), d'autre part par la méthode des fractions continues (en traits pleins).

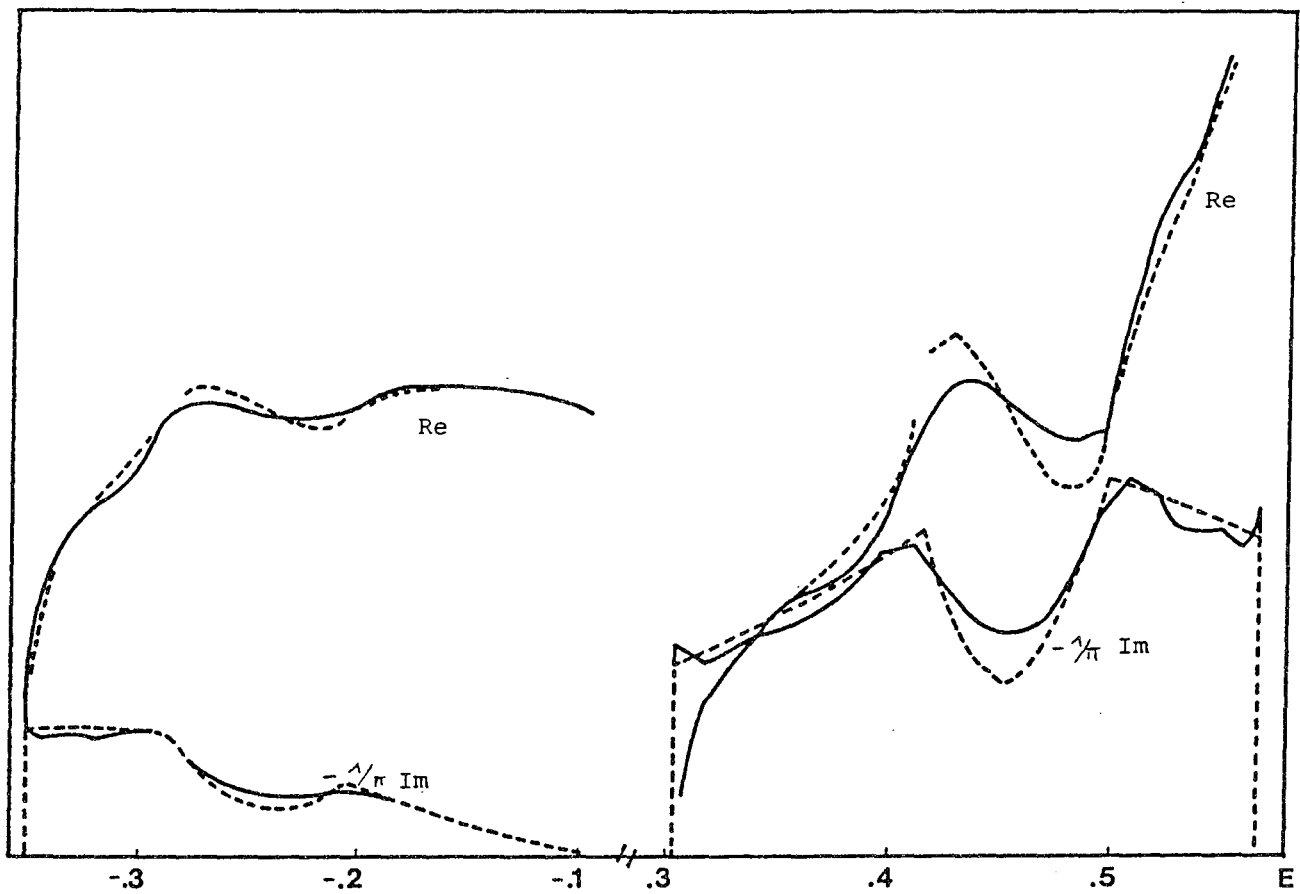


Figure III. 7 - Comparaison entre les partie réelle (Re) et partie imaginaire (Im) de la fonction de Green σ sur le titane calculées d'une part analytiquement (en pointillés), d'autre part, par la méthode des fractions continues (en traits pleins).

$\Gamma = 0.20$ eV. Cette valeur permet d'obtenir une densité d'états continue, tout en restant certainement inférieure à l'erreur inhérente à la méthode des liaisons fortes. La densité d'états de la bande de valence ainsi obtenue est représentée à la Figure III. 8- Elle est similaire à celle qui est obtenue dans le modèle en premiers voisins, mais présente plus de structure, à cause de l'introduction des interactions en second voisins.

III.3-3 Relations de récurrence

A partir de la relation (E-H) $G = 1$, on peut obtenir des relations qui relient les fonctions de Green diagonales couplées entre voisins titane et oxygène et les fonctions de Green non diagonales correspondantes, dans le cas du modèle en premiers voisins.

En prenant l'origine sur un atome d'oxygène, on obtient les deux relations, pour les états π

$$(E - E_{d\pi}) G_{xy}^{xy} - 4 I_{pd\pi} G_{xy}^{px} = 1$$

$$(E - E_{p\pi}) G_{px}^{px} - 2 I_{pd\pi} G_{xy}^{px} = 1$$

Avec la définition de la trace :

$$(1/N) \text{Tr } G_{\pi}(E) = 2 G_{px}^{px} + G_{xy}^{xy}$$

Ces relations permettent d'obtenir analytiquement :

$$G_{px}^{px} \text{ et } G_{xy}^{xy}$$

De la même façon pour les bandes σ , on a les relations :

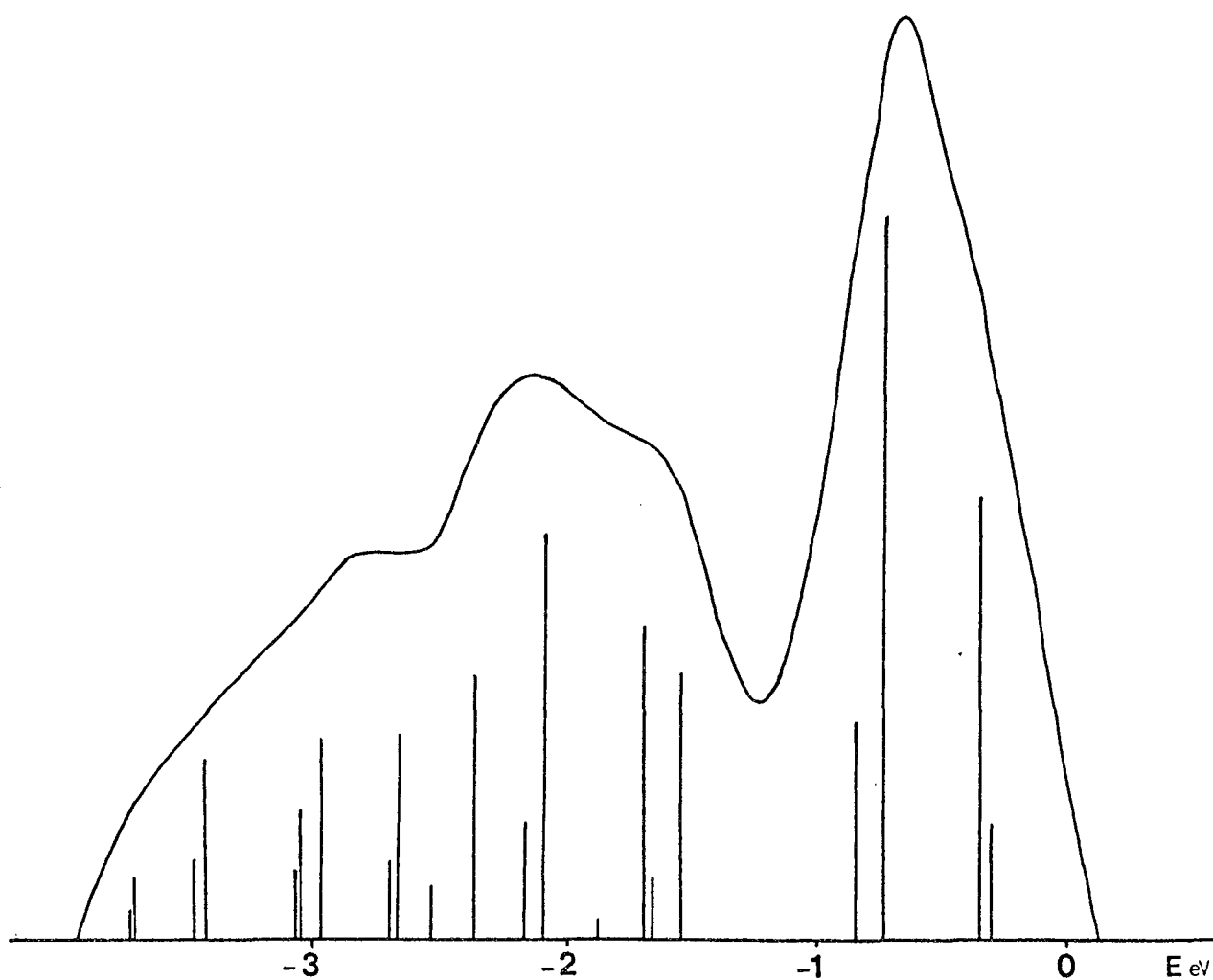


Figure III. 8 - Densité d'états de la bande de valence obtenue dans le modèle en seconds voisins. Les pics δ sont indiqués avec leur poids et la densité d'états résultante est obtenue avec un élargissement gaussien de demi-largeur $\Gamma = 0.20$ eV.

$$(E-E_{d\sigma}) G_{3z}^{3z} \frac{2-r^2}{2} - 3 I_{pd\sigma} G_{3z}^{pz} \frac{2-r^2}{2} = 1$$

$$(E-E_{p\sigma}) G_{pz}^{pz} - 2 I_{pd\sigma} G_{3z}^{pz} \frac{2-r^2}{2} = 1$$

$$3 G_{pz}^{pz} + 2 G_{3z}^{3z} \frac{2-r^2}{2} = (1/N) \text{Tr } G_{\sigma}(E)$$

On calcule G_{pz}^{pz} et $G_{3z}^{3z} \frac{2-r^2}{2}$.

De ces quatre fonctions de Green, on déduit les densités d'états partielles de l'oxygène et du titane.

En prenant l'origine sur un atome de titane, on a des relations similaires, qui sont données en [19]...

IV. DEFAULTS ISOLÉS

	ORBITALE	N°	T_{2g}	E_g	T_{2g}	T_{2u}	$T_{1u\pi}$	T_{1g}	A_{1g}	$T_{1u\sigma}$
M	xy	1	1							
	yz	2								
	zx	3								
	$3z^2 - r^2$	4		1						
	$x^2 - y^2$	5								
Ox	x	6							B	C
	y	7			A			A		
	z	8								
Oy	x	11			A	A	A	-A		
	y	12							B	
	z	13								
Oz	x	16				-A	A			
	y	17								
	z	18							B	
O-x	x	21							-B	C
	y	22			-A			-A		
	z	23								
O-y	x	26			-A	A	A	A		
	y	27							-B	
	z	28								
O-z	x	31				-A	A			
	y	32								
	z	33							-B	

Tableau IV. 1 : Décomposition des orbitales atomiques en orbitales de symétrie sur un atome de métal central et ses premiers voisins oxygène où $A = 1/2$, $B = 1/\sqrt{6}$, $C = \sqrt{2}/2$.

	$I'_{pd\pi}$	$I'_{pd\sigma}$	M Ti $\Delta^t_{2g} - \Delta^t_{2g}$	M Ti $\Delta^e_g - \Delta^e_g$
V	0.86	-1.88	0.02	-0.48
Cr	0.73	-1.70	0.0	-0.72
Mn	0.67	-1.56	0.0	-0.91
Fe	0.66	-1.48	-0.02	-1.23
Co	0.63	-1.40	-0.05	-1.49
Ni	0.61	-1.33	-0.07	-1.68

Tableau IV. 2 : Paramètres LCAO utilisés pour les impuretés de métaux de transition, les énergies sont en eV.

Dans ce chapitre, nous appliquons la méthode présentée précédemment à l'étude de défauts isolés, observés expérimentalement dans le titanate de strontium. Ce sont des défauts profonds, qui perturbent fortement la densité d'états, en créant des niveaux localisés dans le gap et en modifiant localement la bande de valence. La self-consistance est prise en compte dans le calcul à l'aide d'une condition de neutralité locale pour le défaut. On peut de cette façon calculer la position des niveaux correspondants aux différents états de charge du défaut (c'est-à-dire pour des occupations différentes des niveaux liés au défaut). Le calcul tient compte de la polarisation de spin. Les résultats peuvent donc être comparés à ceux fournis par la RPE. De plus, le calcul des spectres optiques permet la comparaison avec les spectres d'absorption expérimentaux.

Les deux paragraphes suivants précisent la méthode employée pour déterminer le potentiel de perturbation de l'impureté et pour le calcul des spectres optiques. Le reste du chapitre est consacré aux résultats obtenus pour les différents éléments de la première série de transition.

IV. 1- Détermination du potentiel de perturbation

Dans un premier temps, les niveaux d'énergie des impuretés de transition ont été calculés dans le cadre du modèle en premiers voisins [19,20]. Dans un deuxième temps, ce modèle a été amélioré en prenant en compte les interactions en seconds voisins oxygène-oxygène d'une part et la modification du champ cristallin autour de l'impureté d'autre part.

Le calcul du spectre électronique du défaut est effectué à l'aide de la méthode des fonctions de Green décrite précédemment.

Le calcul utilise les propriétés de symétrie du système de façon à réduire la taille des déterminants à considérer (voir II. 2-2-b). Le tableau IV. 1 donne la décomposition en symétrie des orbitales de l'atome de métal et de ses premiers voisins oxygène.

Le point central est la détermination du potentiel de perturbation V associé au défaut. Ce potentiel comporte une partie diagonale sur le site de l'impureté et une partie non diagonale qui représente la modification des interactions avec les voisins.

Pour la partie non diagonale, les interactions $I'_{pd\pi}$ et $I'_{pd\sigma}$ entre l'impureté et les voisins oxygène sont obtenues à partir du calcul de Mattheiss [21] pour la série des oxydes de transition de structure NaCl. Pour prendre en compte la variation de la distance entre premiers voisins d entre cette structure et SrTiO_3 , on utilise l'hypothèse de Harrison (1980) [22] d'une variation en $d^{-7/2}$ de $I_{pd\pi}$ et $I_{pd\sigma}$. Ceci revient à introduire des éléments non diagonaux de perturbation

$$V_{pd\pi} = -2 (I'_{pd\pi} - I_{pd\pi})$$

$$V_{pd\sigma} = -\sqrt{3} (I'_{pd\sigma} - I_{pd\sigma})$$

Pour la partie diagonale de V sur le site de l'impureté, nous avons considéré deux termes : le premier V_1 est indépendant de l'orbitale d (π ou σ) considérée et représente la perturbation nue et son écrantage par les électrons de la matrice. La seconde correspond à la modification du champ cristallin pour l'impureté : elle est différente pour les orbitales π et les orbitales σ . On a donc :

$$V_{1\pi} = V_1 + (\Delta t_{2g}^M - \Delta t_{2g}^{Ti})$$

$$V_{1\sigma} = V_1 + (\Delta e_g^M - \Delta e_g^{Ti})$$

La partie relative au champ cristallin est évaluée suivant le modèle proposé en III. 2-4. les paramètres I' et S' sont obtenus là aussi à partir des calculs de Mattheiss pour les oxydes des métaux de transition de structure NaCl, en supposant que les

recouvrements S_π et S_σ varient aussi en $d^{-7/2}$. On obtient donc une variation en d^{-7} qui permet d'obtenir les valeurs de Δt_{2g} et Δe_g dans la structure de SrTiO_3 . Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau IV. 2.

Quant à V_1 , il est déterminé par une condition de charge sur l'atome de transition :

$$n_d^M - n_d^{\text{Ti}} = \Delta Z$$

où ΔZ est le changement de valence entre le titane et le métal considéré, et $n_d^{\text{Ti}} = 1.58$ e pour le cristal parfait.

Ce type de condition de self-consistance correspond à un écrantage total à très courte distance de la perturbation. Pour une impureté non neutre, -dont la population des niveaux est différente de ΔZ - cela revient à négliger l'interaction de Coulomb écrantée à longue distance. Une estimation de la longueur d'écrantage des électrons de valence par la méthode de Thomas-Fermi donne, en effet, une valeur de 0.45 Å (le quart de la distance entre premiers voisins). D'autre part, la constante diélectrique de SrTiO_3 est très élevée, ($\epsilon_0 = 320$ et $\epsilon_\infty = 5$) ceci justifie l'hypothèse d'une forte localisation de la perturbation. Par ailleurs, les résultats de notre calcul conduisent à des localisations de l'ordre de 0.9 des niveaux liés sur l'ensemble de l'atome de transition et de ses premiers voisins oxygène.

Dans notre premier travail [19,20], nous avons également considéré un potentiel V_2 sur les atomes d'oxygène premiers voisins de l'impureté, déterminé par la condition de neutralité supplémentaire : $n'_O = n_O$, c'est-à-dire que le nombre d'électrons situés sur les six oxygènes reste le même que dans le cristal parfait. Les résultats montrent que ces atomes sont presque saturés ($O^{1.47-}$ dans le cristal parfait) et qu'il faut des potentiels attractifs relativement forts pour augmenter leur charge. En conséquence, il faut également augmenter fortement V_1 sur le site central. Ceci conduit à des effets de charge sur le niveau très importants. Toutefois,

les atomes d'oxygène sont fortement polarisables, ce qui n'est pas pris en compte dans notre calcul. Nous ne tenons compte que de la polarisation interatomique (transfert de charge entre atomes). Pour tenir compte de la polarisation intraatomique sur les atomes d'oxygène, il faudrait introduire des orbitales correspondant aux états excités de l'oxygène. Ceci sort du cadre de notre modèle de liaisons fortes, où l'on utilise une base minimale. La polarisation correspond cependant à une part non négligeable de l'écrantage.

Considérant alors que la condition de neutralité locale sur l'impureté et ses premiers voisins était trop stricte, nous avons préféré ne conserver que la condition de charge sur l'atome d'impureté. Ce choix conduit également à un meilleur accord des spectres optiques prévus par le calcul avec l'expérience.

La polarisation de spin est prise en compte de la manière la plus simple possible : au lieu d'un seul potentiel V_1 , on introduit deux potentiels $V_1^\uparrow$ et $V_1^\downarrow$ respectivement pour les spins majoritaires et minoritaires. Ces potentiels sont ensuite déterminés en utilisant la condition de charge sur l'impureté et la relation supplémentaire suivante :

$$V_1^\uparrow - V_1^\downarrow = -\xi (n_d^\uparrow - n_d^\downarrow)$$

où $n_d^\uparrow$ et $n_d^\downarrow$ sont les nombres d'électrons de spins majoritaires et minoritaires. ξ est une constante de Stoner, que nous choisissons égale à 0.90 eV, ce qui correspond bien aux résultats obtenus pour cette constante par Andersen et al [23] dans les oxydes de type NaCl à partir d'un calcul A.P.W.simplifié.

IV. 2- calcul des spectres optiques de transfert de charge

Nous avons évalué l'intensité des bandes d'absorption optique pour des transitions des états de la bande de valence vers les niveaux localisés d'impureté, à partir de l'expression :

$$P(h\nu) \sim \sum_{\chi, \Gamma_\alpha} |\langle \psi_L | A.P | \psi_{\chi, \Gamma_\alpha} \rangle|^2 \delta(E_L - E_{\chi, \Gamma_\alpha} - h\nu)$$

où $\psi_{\chi, \Gamma_\alpha}$ représente les différents états χ de la bande de valence dans la représentation Γ_α du groupe ponctuel, et ψ_L la fonction d'onde de l'état localisé. Les éléments de matrice sont non nuls uniquement pour les symétries $\Gamma_\alpha = T_{1u}$ ou T_{2u} (parité impaire). On peut développer les fonctions d'onde $\psi_{\chi, \Gamma_\alpha}$ sur les orbitales de symétrie des différentes couches de voisins de l'impureté. Mais la forte localisation de ψ_L permet de se borner au terme prépondérant sur la couche des premiers voisins : $\psi_{\chi, \Gamma_\alpha} = a_{\chi}^{\Gamma_\alpha 1} \phi_{\Gamma_\alpha 1} + \dots$

Le calcul est conduit à partir de l'opérateur de moment P , qui offre quelques avantages dans ce cas d'une fonction d'onde dans une approximation à plusieurs centres, comme l'a montré récemment Eagles [24], on obtient :

$$P(h\nu) \sim \sum_{\Gamma_\alpha 1} |\langle \psi_L | A.P_x | \phi_{\Gamma_\alpha 1} \rangle|^2 \left(\sum_X |a_X^{\Gamma_\alpha 1}|^2 h\nu \delta(E_L - E_{X\Gamma_\alpha 1} - h\nu) \right)$$

$$P(h\nu) \sim \sum_{\Gamma_\alpha 1} |\langle \psi_L | A.P_x | \phi_{\Gamma_\alpha 1} \rangle|^2 n_{\Gamma_\alpha 1}(E_L - h\nu) h\nu$$

où $n_{\Gamma_\alpha 1}(E)$ sont les densités d'états partielles de la bande de valence pour les premiers voisins de l'impureté pour les symétries T_{2u} , $T_{1u\pi}$ et $T_{1u\sigma}$. Dans le cas d'une lumière non polarisée

$|\langle \psi_L | A.P_x | \phi_{\Gamma_\alpha 1} \rangle|^2$ peut être remplacé par $\frac{1}{3} A^2 (|\langle \psi_L | P_x | \phi_{\Gamma_\alpha 1} \rangle|^2 +$

$|\langle \psi_L | P_y | \phi_{\Gamma_\alpha 1} \rangle|^2 + |\langle \psi_L | P_z | \phi_{\Gamma_\alpha 1} \rangle|^2)$

ψ_L peut aussi être développé en utilisant les orbitales de la base. En ne retenant que le terme correspondant au site de l'impureté, nous avons $\psi_L = a_L \phi_L$ et

$$P(h\nu) \sim \sum_{\Gamma\alpha 1} \left(|\langle \phi_L | P_x | \phi_{\Gamma\alpha 1} \rangle|^2 + |\langle \phi_L | P_y | \phi_{\Gamma\alpha 1} \rangle|^2 + |\langle \phi_L | P_z | \phi_{\Gamma\alpha 1} \rangle|^2 \right) |a_L|^2 n_{\Gamma\alpha 1} (E_L - h\nu) h\nu$$

où $|a_L|^2$ est la localisation de l'état de l'impureté sur les orbitales de l'impureté elle-même, $|a_L|^2$ peut être obtenu, comme $n_{\Gamma\alpha 1}$ à partir de notre calcul en fonctions de Green.

Les éléments matriciels à calculer sont du type :

$$I_{\Gamma\alpha 1} = \int \phi_L^* \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \phi_{\Gamma\alpha 1} d\vec{r}$$

où $\phi_{\Gamma\alpha 1}$ est une des fonctions du tableau IV. 1-

$$\phi_{\Gamma\alpha 1} = \sum_{jm} a_{\Gamma\alpha 1}^{jm} \psi_m(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{R}_j \text{ est un site premier voisin de l'impureté} \\ m = p_x, p_y, p_z \end{array} \right.$$

et les $a_{\Gamma\alpha 1}^{jm}$ sont les coefficients donnés page suivante

On a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \phi_{\Gamma\alpha 1} &= \sum_{jm} a_{\Gamma\alpha 1}^{jm} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \psi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) \\ &= -\sum_{jm} a_{\Gamma\alpha 1}^{jm} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_j} \psi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{et } I_{\Gamma\alpha 1} &= -\sum_{jm} a_{\Gamma\alpha 1}^{jm} \int \phi_L^*(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \vec{R}_j} \psi_m(\vec{r} - \vec{R}_j) d\vec{r} \\ &= -\sum_{\substack{jm \\ j, m'}} a_{\Gamma\alpha 1}^{jm} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_j} S_{Lm}(\vec{R}_j) \end{aligned}$$

$$\text{avec } S_{Lm}(\vec{R}) = \int \phi_L^*(\vec{r}) \phi_m(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}$$

$T_{1u\sigma} \rightarrow e_g$	26.83
$T_{1u\sigma} \rightarrow t_{2g}$	13.84
$T_{1u\pi} \rightarrow e_g$	7.09
$T_{1u\pi} \rightarrow t_{2g}$	1.81
$T_{2u\pi} \rightarrow e_g$	7.54
$T_{2u\pi} \rightarrow t_{2g}$	5.88

Tableau IV. 3 :

Valeurs des carrés des éléments de matrice utilisés pour les transitions optiques étudiées (valeurs relatives)

On suppose que les intégrales de recouvrement sont proportionnelles à l'intégrale de transfert, une approximation qui a été jugée satisfaisante par Mattheiss [15] pour ce type de composés p-d. On calcule alors les dérivées des recouvrements en fonction des éléments de matrice à 2 centres de Slater et Koster [4] et leurs dérivées par rapport à la distance et on obtient les résultats suivants :

$$\begin{aligned}
 T_{1u\sigma} & \left\{ \begin{aligned} \langle 3z^2 - r^2 | p_z | Z \rangle &= -\sqrt{2} \frac{d}{dR} (I_{pd\sigma}) \\ \langle zx | p_x | Z \rangle &= -\sqrt{2} \frac{\sqrt{3} I_{pd\sigma} - I_{pd\pi}}{R} \end{aligned} \right. \\
 T_{1u\pi} & \left\{ \begin{aligned} \langle 3z^2 - r^2 | p_z | Z \rangle &= -\frac{-I_{pd\sigma} + 2\sqrt{3} I_{pd\pi}}{R} \\ \langle zx | p_x | Z \rangle &= -\frac{d}{dr} (I_{pd\pi}) - \frac{I_{pd\pi}}{R} \end{aligned} \right. \\
 T_{2u} & \left\{ \begin{aligned} \langle x^2 - y^2 | p_z | Z \rangle \langle x^2 - y^2 \rangle &= -\frac{\sqrt{3} I_{pd\sigma} - 2 I_{pd\pi}}{R} \\ \langle zx | p_x | Z \rangle \langle x^2 - y^2 \rangle &= \frac{d}{dr} (I_{pd\pi}) - \frac{I_{pd\pi}}{R} \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

En utilisant les éléments de symétrie du groupe O_h , il est aisé de voir que ces éléments sont les seuls non nuls.

Dans le cas du fer, les valeurs estimées pour les carrés des éléments matriciels pour les transitions à considérer sont données dans le tableau IV. 3- On peut remarquer que les transitions jouant un rôle prépondérant proviennent de la symétrie $T_{1u\sigma}$ (des orbitales de symétrie sur les premiers voisins), et que pour chaque symétrie considérée la probabilité de transition vers un état e_g est plus forte que la probabilité de transition vers un état t_{2g} . Seule la valeur du rapport $I_{pd\sigma}/I_{pd\pi}$ intervient puisque nous ne calculons que les valeurs relatives des éléments de transitions optiques. Ce rapport varie peu pour les différents impuretés de transition, et nous avons conservé les valeurs obtenues pour le fer pour tous les éléments de la série. Nous n'avons pas

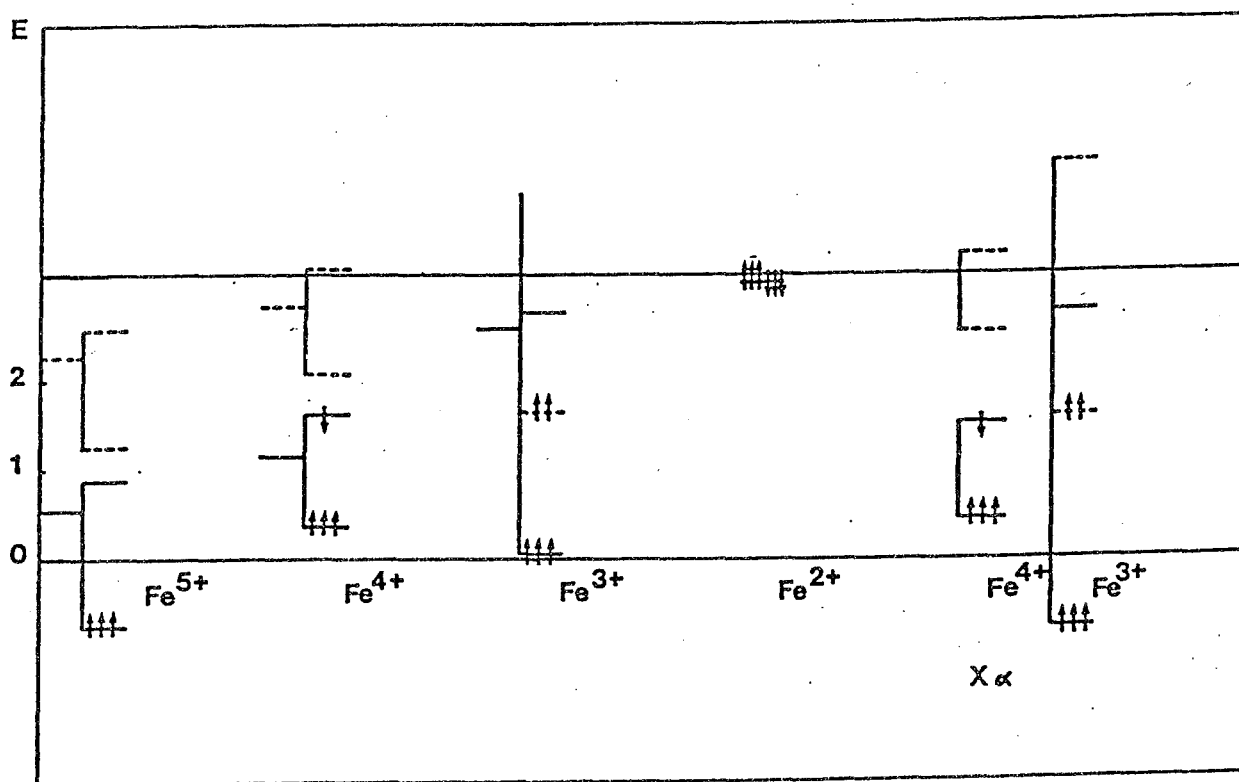


Figure IV. 1 - Positions des niveaux liés obtenus dans notre calcul pour le fer, sans polarisation de spin, et avec polarisation de spin, ainsi que les résultats du calcul $X\alpha$.
Les niveaux t_{2g} sont indiqués par des traits pleins et les niveaux e_g par des pointillés.

état de charge		$V_1(\text{eV})$	$n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow}$	$E_{t_{2g}}(\text{eV})$	t_{2g} popul.	t_{2g} localisation		E_{e_g}	e_g popul.	e_g localisation	
						sur Fe	sur O			sur Fe	sur O
Fe ²⁺		- .38		3.09	6	0.75	0.03		0		
Fe ³⁺	M	- 4.7	4.36	0.02	3	~ 0.4	0.4	1.64	2	0.52	0.37
	m	- 0.77		2.77	0	0.85	0.06		0		
Fe ⁴⁺	M	- 3.9	1.94	0.36	3	0.55	0.35	2.08	0	0.60	0.31
	m	- 2.15		1.61	1	0.81	0.14	3.25	0		
Fe ⁵⁺	M	- 5.5	2.64		3			1.26	0	0.43	0.44
	m	- 3.1		0.87	0	0.71	0.24	2.59	0	0.67	0.24

Tableau IV. 4 : Niveaux liés obtenus pour différents états de charge pour le fer, avec la polarisation de spin. M et m représentent les états de spin majoritaires et minoritaires.

considéré seulement les transitions vers l'état fondamental L mais aussi vers les états excités L' de l'état de charge final de l'impureté. Nous avons utilisé la méthode de l'état de transition de Slater pour calculer E_L et $E_{L'}$. Chaque transition a été pondérée pour tenir compte du nombre d'états vides équivalents p_i accessibles à l'électron.

IV. 3- Impureté de fer

IV. 3-1- Etats de charge et polarisation de spin

Les résultats obtenus pour les niveaux d'énergie du fer en substitution du titane dans SrTiO_3 sont présentés dans le tableau IV. 4 et la figure IV. 1. Ces niveaux sont d'autant plus bas en énergie que leur charge positive augmente. Le nombre d'états de charge possibles (stables) pour une impureté est limité par le gap : il faut, en effet, que les niveaux partiellement occupés se trouvent dans le gap. Seuls des niveaux complètement occupés peuvent se trouver dans la bande de valence et des niveaux vides dans la bande de conduction. Il s'agit alors, en fait, de résonances, le niveau de l'impureté étant hybridé avec les états de la bande. Ces résonances deviennent d'ailleurs difficiles à localiser en énergie, si le mélange avec les états de la bande est trop important (c'est le cas pour t_{2g}^M de Fe^{5+}).

Quatre états de charge sont possibles pour le fer, en accord avec les résultats expérimentaux. Pour Fe^{5+} , on obtient un état de spin fort, alors que pour Fe^{2+} , l'état obtenu est de spin nul (résultat cohérent avec l'absence d'observation d'un spectre RPE). Les autres configurations pour ces états de charge conduisent à des états partiellement occupés dans les bandes de valence ou de conduction.

Pour Fe^{4+} et Fe^{3+} , la situation est plus compliquée, car les états de spin fort et de spin faible sont à priori possibles. Pour préciser l'état stable, il faudrait, dans chaque cas, comparer l'énergie totale de l'état de spin élevé et de celui de spin faible. Ce problème est difficile à résoudre, mais il est possible d'évaluer approximativement la différence de ces énergies totales par le

		t_{2g}	E_L	e_g	E_L	
Fe^{4+}	M	3	0.36	0	2.08	
	m	1	1.61	0	3.25	
Fe^{3+}	M	3	0.02	2	1.64	
	m	0	2.77	0	—	
Fe^{4+}	M	3	0.04	1/2	1.66	$t_{2g}^m < e_g^M \rightarrow$ stabilité de Fe^{4+} $3 t_{2g}^{\uparrow} 1 t_{2g}^{\downarrow}$
	m	1/2	1.60	0	3.25	
Fe^{3+}	M	3	0.87	1	2.58	$e_g^M < t_{2g}^m \rightarrow$ stabilité de Fe^{3+} $3 t_{2g}^{\uparrow} 2 e_g^{\uparrow}$
	m	1	3.07	0		
Fe^{4+}	M	3		1	1.30	
	m	0	1.52	0		
Fe^{3+}	M	3		0	~ 3.40	
	m	2	2.95	0		

Tableau IV. 5 : Stabilité des états du fer

calcul de l'état de transition de Slater [7] : on calcule les niveaux d'énergie pour une occupation moyenne entre les configurations de spin élevé et de spin faible, et on observe celui du niveau majoritaire e_g et du niveau minoritaire t_{2g} qui a la plus basse énergie; ceci indique si l'état de spin élevé ou l'état de spin faible est l'état d'énergie la plus basse. On trouve ainsi que l'état de spin faible est stable pour Fe^{4+} et l'état de spin élevé stable pour Fe^{3+} , comme on peut le voir sur le tableau IV. 5. Ces résultats sont très sensibles à la valeur utilisée pour la constante de Stoner ξ . Si l'on prend $\xi = 1.15$ eV au lieu de 0.9 eV, l'état de spin élevé est l'état de plus basse énergie pour Fe^{4+} . Par contre, si $\xi = 0.7$ eV, on trouve que l'état de spin faible est celui de plus basse énergie pour Fe^{3+} . Dans le cadre de notre paramétrage, il n'y a donc qu'un domaine étroit de valeurs possibles pour ξ , conduisant à une évaluation correcte de l'ordre des niveaux d'énergie de Fe^{4+} et Fe^{3+} . Ceci est un test des valeurs choisies pour ξ .

Dans le cas d'un état de spin fort, on observe une saturation de la charge des niveaux majoritaires : par suite la condition de charge fixe le niveau des états minoritaires, et la polarisation de spin fixe le niveau des états majoritaires.

Notons que Fe^{4+} n'est pas observé en RPE. La raison généralement invoquée est le couplage spin-orbite qui conduit à partir d'un état $l = 1$ et $s = 1$ à un état $j = 0$. Ceci implique que Fe^{4+} est dans un état de spin faible ainsi que nous l'avons supposé dans la discussion précédente.

Ces résultats peuvent être comparés aux résultats X_α obtenus par Michel-Calendini et Müller [6] (Figure IV. 1). Qualitativement, les résultats obtenus avec les deux méthodes sont similaires. Le calcul en liaisons fortes conduit à des effets de charge plus importants et des polarisations de spin plus faibles que les résultats X_α .

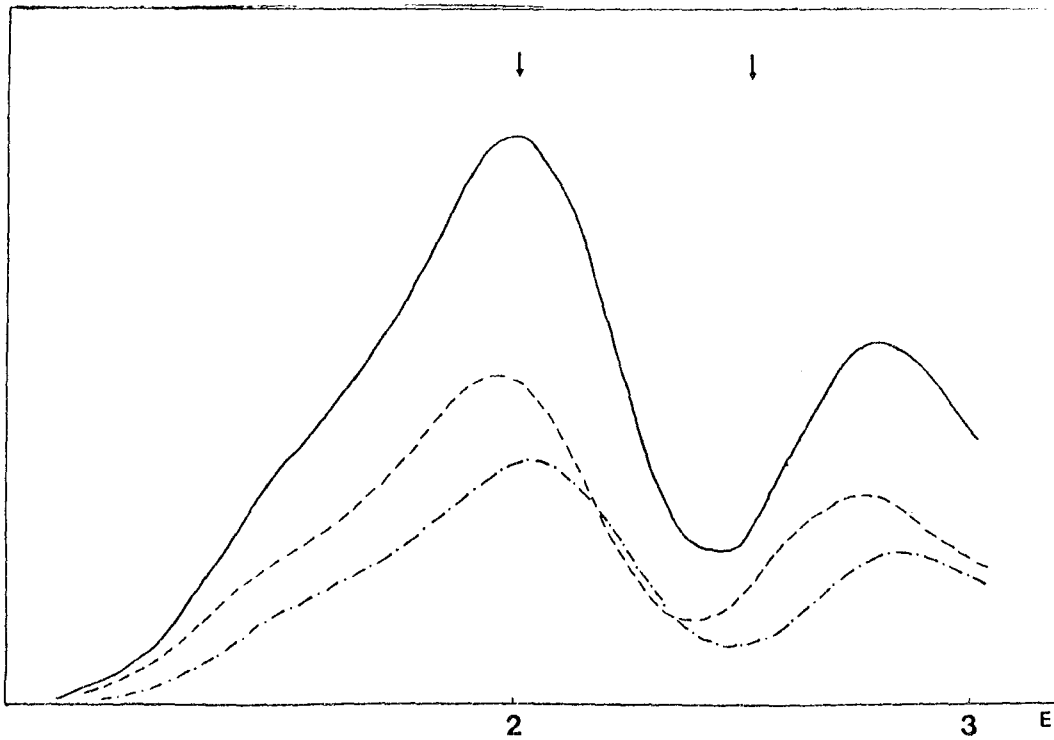


Figure IV. 2 - Spectre d'absorption optique calculé pour Fe^{5+} :
la courbe en trait plein représente le spectre total
obtenu par somme de la contribution de la transition
au niveau t_{2g} (— — —) et celle de la transition
au niveau e_g (-.-.-). Les flèches représentent la
position des maxima du spectre expérimental.

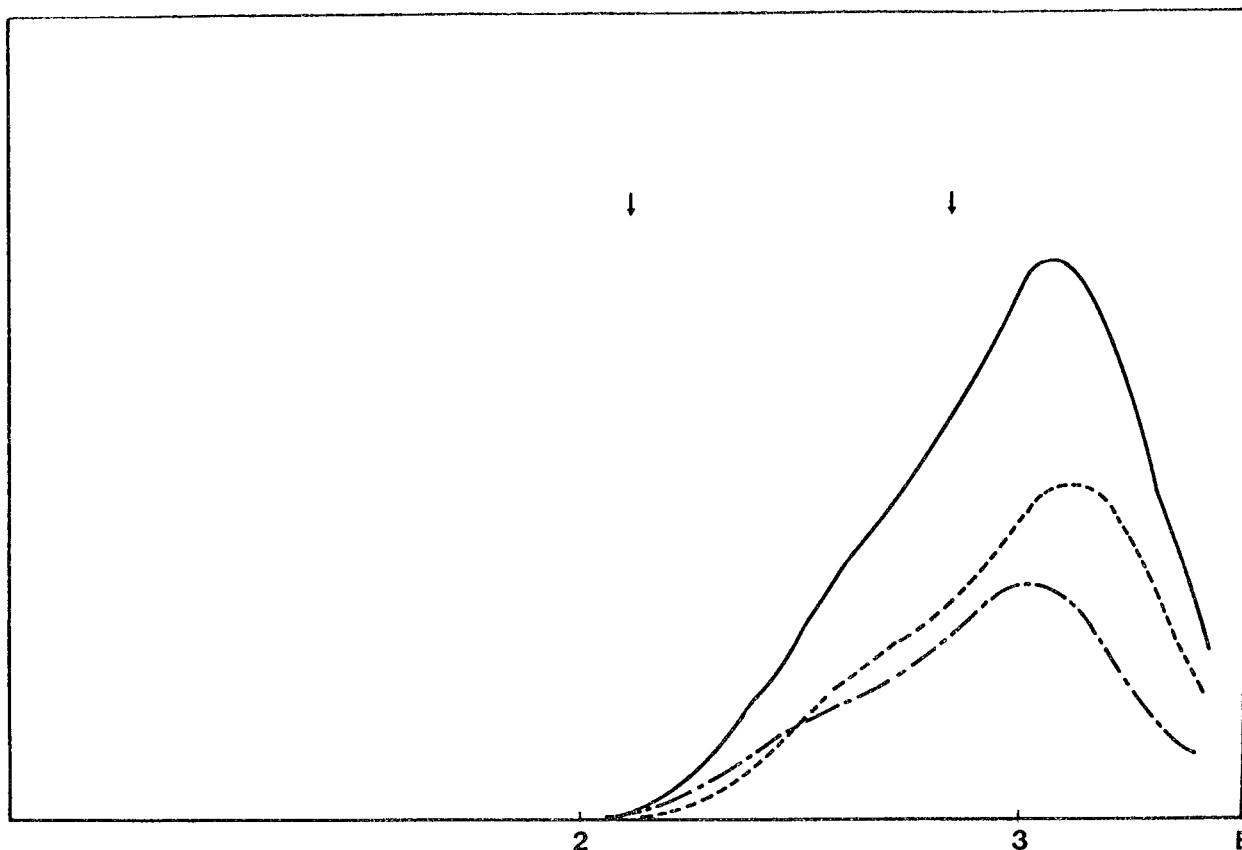


Figure IV. 3 - Spectre d'absorption optique calculé pour Fe^{4+} . La courbe en trait plein représente le spectre total obtenu par somme de la contribution de la transition au niveau t_{2g} (— . — . —) et celle de la transition au niveau e_g (— — —). Les flèches représentent la position des maxima du spectre expérimental.

	état actif	V_1 (eV)	E_L (eV)	loc	P_i
$V^{4,5+}$	$t_{2g} M$	- 2.20	1.85	0.75	3
$\text{Fe}^{4,5+}$	$t_{2g} m$	- 2.65	1.21	0.76	3
	$e_g M$	- 5.4	1.30	0.44	2
$\text{Fe}^{3,5+}$	$t_{2g} m$	- 1.33	2.25	0.85	2
	$e_g M$	- 3.45	2.36	0.64	2

Tableau IV. 6 :

Etude des états de transition pour la caractérisation des transitions optiques. Nous indiquons les états actifs, avec le potentiel correspondant sur l'impureté V_1 , la valeur de l'énergie et la localisation de ces états ainsi que P_i , le nombre d'états vides équivalents.

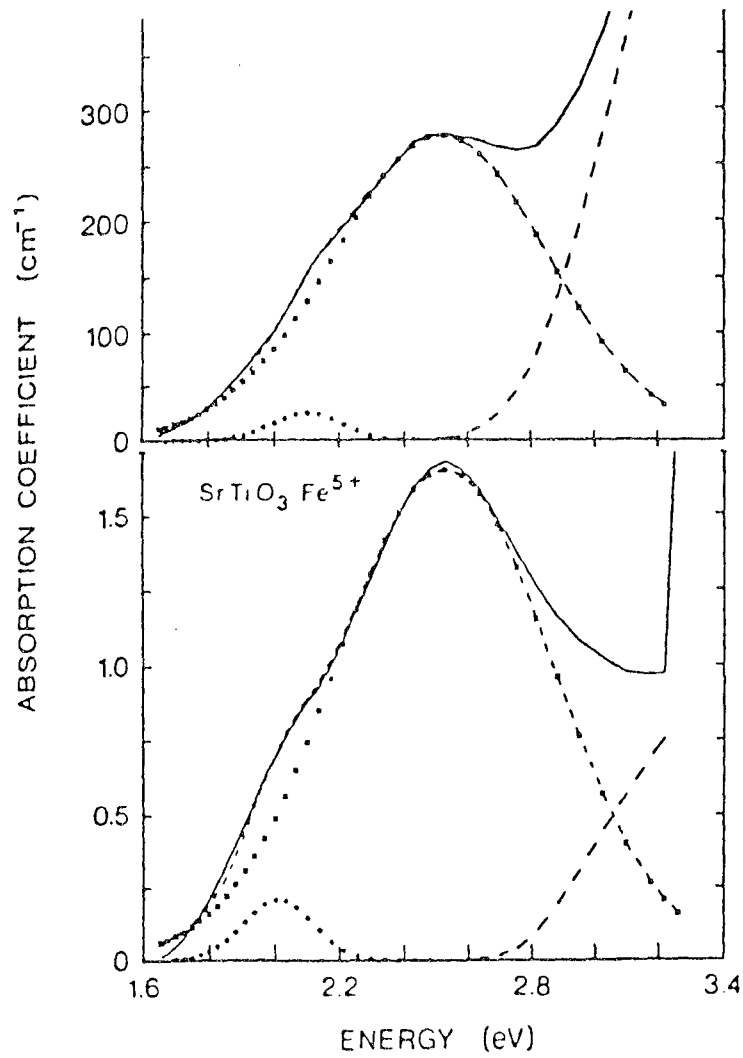


Figure IV. 4 - Spectres d'absorption optique expérimentaux obtenus par BLAZEY et al. pour V^{5+} et Fe^{5+} . Ces spectres se décomposent en un pic principal et un pic secondaire à plus faible énergie.

IV. 3-2- Spectres optiques d'absorption par transfert de charge

Les spectres d'absorption de Fe^{4+} et Fe^{5+} ont été calculés selon la méthode présentée précédemment. Les transitions considérées, les valeurs de l'énergie et la localisation des niveaux actifs, ainsi que les poids P_i des différentes transitions sont donnés dans le tableau IV.6.

Les résultats sont montrés sur les figures IV. 2 et IV.3 avec les spectres expérimentaux obtenus par BLAZEY et al [25]. Pour Fe^{5+} le résultat du calcul prévoit la forme correcte avec un pic principal et une structure à basse énergie correspondant à un pic secondaire. Cette structure a été observée expérimentalement par Blazey et Müller, (figure IV. 4) qui ont prouvé par comparaison avec le spectre du V^{5+} qu'elle est due à la bande de valence:: dans les états p non liants du sommet de la bande de valence, on observe bien dans notre densité d'états calculée (voir figure III. 8) deux maxima distants de 0.4 eV.

Cependant, l'ensemble de la courbe calculée est d'environ 0.5 eV trop basse en énergie. Le pic trouvé à 2.8 eV dans le calcul, qui est dû à des électrons provenant d'un domaine de plus basse énergie de la bande de valence tombe en fait dans le domaine de l'absorption intrinsèque (~ 3.3 eV) et n'est pas observé expérimentalement. Pour Fe^{4+} les résultats sont d'environ 0.3 eV trop haut en énergie et montrent aussi la même structure à basse énergie. La contribution des transitions de la bande de valence vers les états e_g et t_{2g} est différente pour Fe^{5+} et Fe^{4+} . Ceci peut expliquer qu'expérimentalement la structure à basse énergie n'apparaît pas tout à fait à la même distance en énergie du pic principal pour Fe^{4+} et Fe^{5+} , quoique le calcul ne soit pas assez précis pour permettre de conclure.

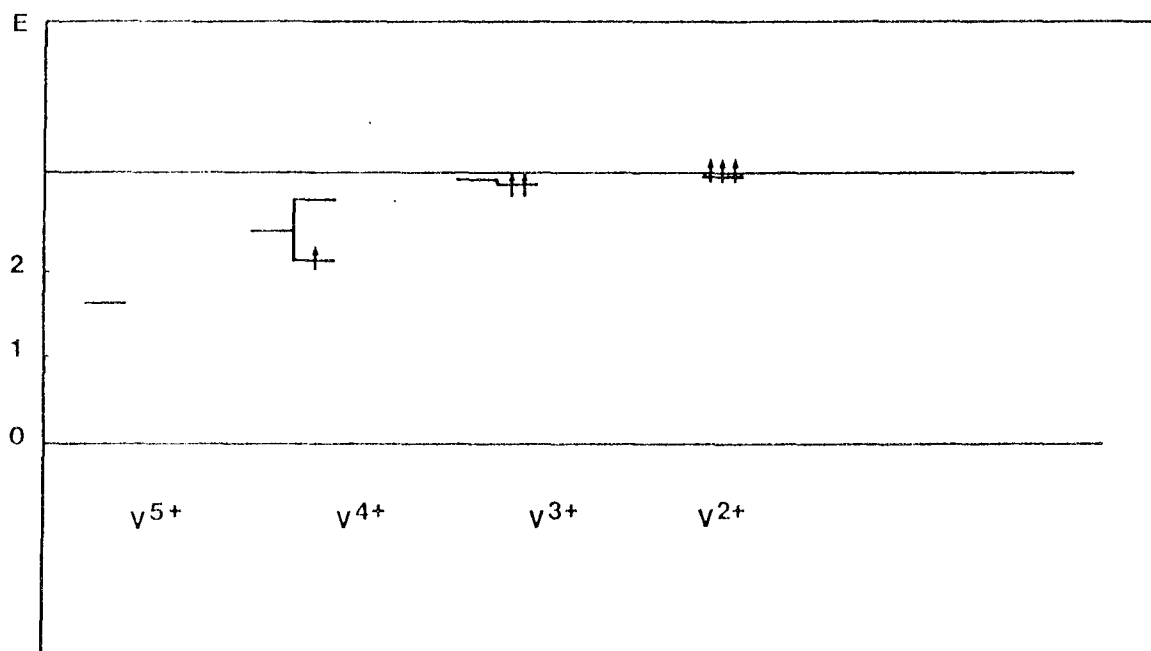


Figure IV. 5 - : Positions des niveaux liés obtenus dans notre calcul pour le vanadium, sans polarisation de spin, et avec polarisation de spin. Les niveaux trouvés dans la bande de conduction ne sont pas représentés.

état de charge		V_1 (eV)	$n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow}$	E_{t2g} (eV)	t_{2g} popul.	t_{2g} localisation		E_{eg}	e_g popul.
						sur V	sur O		
V^{2+}	M	- 0.36	1.52	~ 3.20	3	0.43	0.02		0
	m	+ 1.01			0				0
V^{3+}	M	- 0.57	1.42	3.09	2	0.64	0.05		0
	m	+ 0.70			0				0
V^{4+}	M	- 1.8	1.02	2.15	1	0.77	0.15		0
	m	- 0.88		2.87	0	0.75	0.08		0
V^{5+}		- 2.48		1.65	0	0.73	0.21		0

Tableau IV. 7 : Niveaux liés obtenus pour les différents états de charge pour le vanadium, avec la polarisation de spin. M et m représentent les états de spin majoritaires et minoritaires.

D'après ce qui précède, il semble que la méthode surstime l'effet de charge sur les positions des niveaux. La détermination du potentiel V_l à partir d'une condition de charge constante sur le fer est peut être trop grossière. Il est également probable que l'erreur sur la position des niveaux calculés (et donc sur les transitions) est de plusieurs dixièmes d'eV, comme dans les semi-conducteurs tétraédriques (Lannoo) [26]. Dans le cas du Fe^{5+} , on peut aussi envisager qu'une relaxation dynamique suivant la direction (111) de l'atome de fer modifie un peu les positions des niveaux (Müller, communication privée).

IV. 4- Impureté de vanadium

Les résultats obtenus pour les niveaux d'énergie de V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} et V^{2+} sont donnés dans le tableau IV. 7 et la figure IV. 5.

V^{2+} et V^{4+} ont été observés par RPE. V^{4+} présente un effet Jahn-Teller (Kool et Glasbeck [27]). V^{3+} n'est pas observé par RPE. Ceci peut être dû à une distorsion Jahn-Teller du même type que celle de V^{4+} ($t_{2g} \times E_g$) conduisant à un état de spin nul. Toutefois, celle-ci est en compétition avec la polarisation de spin. On peut donc aussi avoir un état de spin 1 sans relaxation et l'absence de spectre RPE pourrait alors s'expliquer par le couplage spin-orbite conduisant à un état de $j = 0$ (à partir de $l = 1$ et $s = 1$).

- Pour V^{3+} et V^{2+} le niveau minoritaire t_{2g} est aussi dans la bande de conduction (résonance), mais il est difficile de lui assigner une énergie précise, si bien que ces niveaux n'apparaissent pas dans la figure IV. 5, ni les deux niveaux e_g qui sont situés à une énergie plus élevée. Pour V^{2+} , le niveau majoritaire se trouve juste au bas de la bande de conduction. On peut aussi observer que l'effet de charge sur la position du niveau décroît quand la charge positive décroît. Ceci est dû à une délocali-

sation du niveau t_{2g} quand ce niveau se rapproche de la bande de conduction:

a) On peut le comprendre simplement avec le modèle en premiers voisins de Wolfram, dans lequel il y a une discontinuité de densité d'états au bas de la bande de conduction dont l'origine est liée au caractère bidimensionnel des bandes π (Wolfram [14]) Ceci correspond à une singularité logarithmique dans la partie réelle de la fonction de Green conduisant à une instabilité du bord de bande :

la plus petite perturbation attractive est suffisante pour faire sortir un niveau de la bande. La localisation de ce niveau est faible et tend vers zéro si la perturbation tend à s'annuler et sa position en énergie tend vers le bord de bande.

b) Dans le modèle en seconds voisins un traitement analytique n'est plus possible, mais il existe toujours une forte variation de la densité d'états au bas de la bande de conduction. (Il y a une bande plate entre Γ et X, que l'on observe aussi dans le calcul APW de Mattheiss). On peut donc penser que la décroissance de la localisation du niveau lié t_{2g} persiste, ce qui est en fait observé dans nos résultats, quoique l'utilisation de la méthode de Gordon limite la précision, quand le niveau s'approche du bord de la bande de conduction. Pour préciser ce point, nous avons repris le calcul de la self-consistance en utilisant les résultats du modèle analytique en premiers voisins (sans l'interaction $I_{pp\sigma}$). Nous avons trouvé un niveau lié à 3.15 eV du sommet de la bande de valence de localisation 0.41 (au lieu de 0.43 dans le modèle en seconds voisins du tableau IV.7)

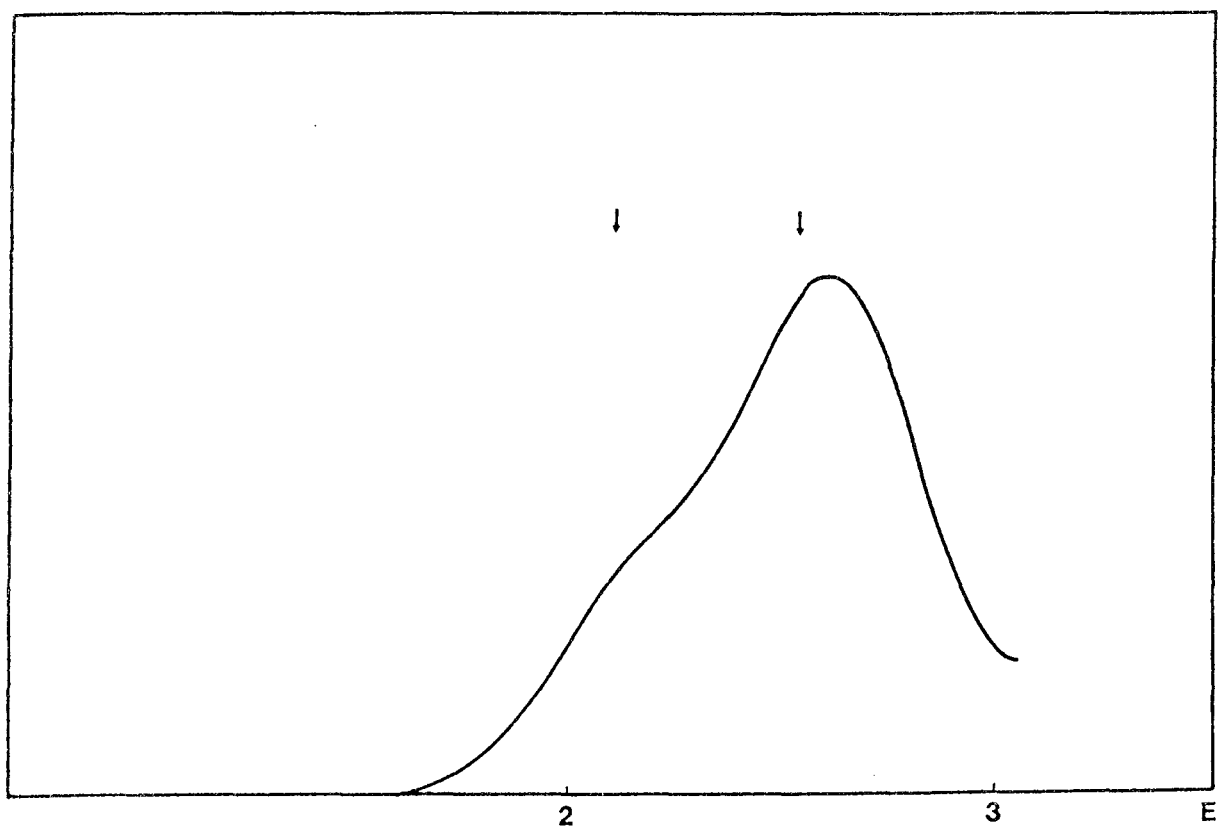


Figure IV. 6 - : Spectre d'absorption optique calculé pour V^{5+} . Les flèches représentent la position des maxima du spectre expérimental.

Ceci apparait consistant avec le résultat expérimental d'un niveau peu profond à 80 meV du bord de bande de conduction (Müller et al [27]). A partir du couplage hyperfin de RPE et de la valeur de g , la localisation sur V^{2+} a été estimée à seulement 60% de la valeur correspondante pour V^{2+} dans MgO . La délocalisation du niveau est donc observée, mais semble moins importante que dans le calcul. (Toutefois la localisation du niveau n'est certainement pas égale à 1 sur l'atome de transition même dans MgO : une localisation de 0.8 à 0.9 pour V^{2+} dans MgO correspondrait à une localisation de 0.48 à 0.54 pour V^{2+} dans $SrTiO_3$ en meilleur accord avec le calcul). Cette délocalisation est différente de la délocalisation "covalente" des niveaux t_{2g} proches de la bande de valence que l'on observe pour les états de charge les plus positifs de certaines impuretés (voir la discussion dans le cas du cobalt).

La fonction d'onde électronique ne se localise pas plus sur les ligands oxygène, mais s'étend sur les atomes de titane dans le cristal. On peut souligner le fait que ce niveau peu profond dans notre calcul n'est pas un niveau hydrogénoïde lié par une interaction de Coulomb à longue distance, mais est plutôt relié à la forme particulière du bas de la bande de conduction dans $SrTiO_3$.

- Pour V^{4+} , les niveaux e_g ne sont pas des niveaux liés réels, mais seulement des résonances, puisqu'ils se trouvent dans la bande de conduction. Mais on peut les identifier clairement, puisque cette partie de la bande de conduction est de type π et que le couplage avec le niveau e_g localisé est faible. D'autre part, il existe un effet Jahn-Teller qui n'a pas été pris en compte dans notre calcul et qui peut abaisser un peu la valeur calculée pour l'énergie du niveau lié. (Kool et Glassbeck [28]).

- Pour V^{5+} , le spectre d'absorption calculé est présenté à la Figure IV. 6 et les éléments caractéristiques du calcul donnés dans le Tableau IV.6 .

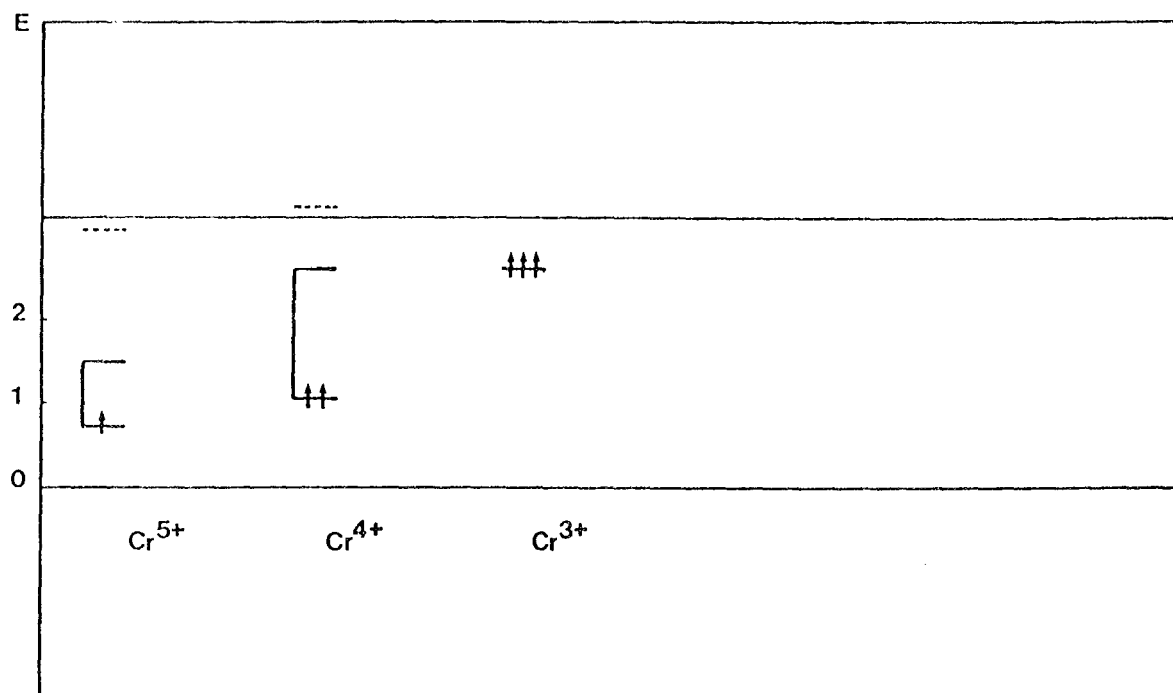


Figure IV. 7 - : Positions des niveaux liés obtenus dans notre calcul pour le chrome avec polarisation de spin. Les niveaux t_{2g} sont indiqués par des traits pleins et les niveaux e_g par des pointillés.

état de charge		V_1 (eV)	$n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow}$	$E_{t_{2g}}(eV)$	t_{2g} popul.	t_{2g} localisation		E_{e_g}	e_g popul.	e_g localisation	
						sur Cr	sur O			sur Cr	sur O
Cr^{3+}	M	- 1.10	2.86	2.57	3	0.83	0.08				
	m	+ 1.50									
Cr^{4+}	M	- 3.00	2.11	1.06	2	0.71	0.24	3.31	0	0.68	0.21
	m	- 1.10		2.57	0	0.83	0.08				
Cr^{5+}	M	- 3.55	1.25	0.72	1	0.62	0.31	3.04	0	0.65	0.24
	m	- 2.42		1.51	0	0.76	0.19				

Tableau IV. 9 : Etats liés obtenus pour différents états de charge pour le chrome, avec la polarisation de spin. M et m représentent les états de spin majoritaires et minoritaires

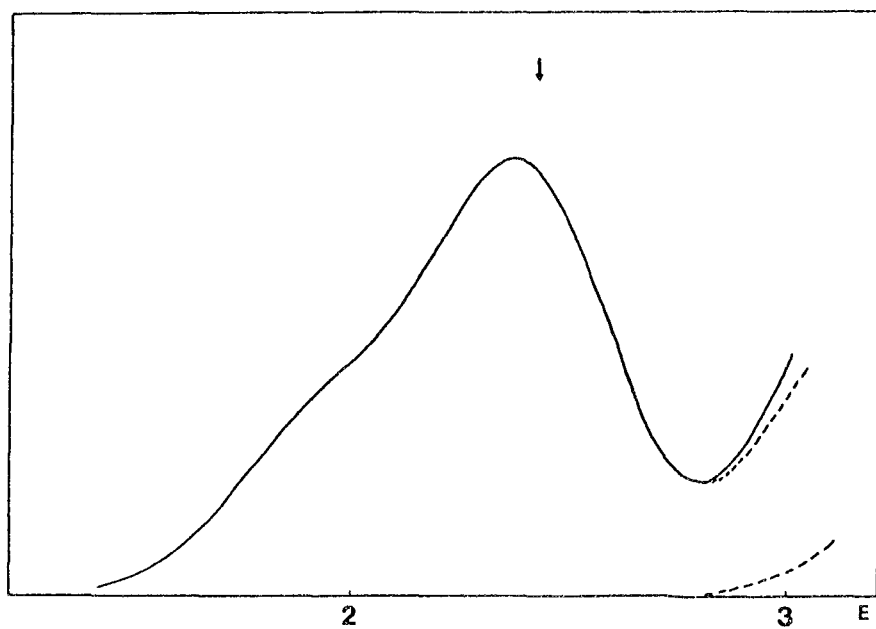


Figure IV. 8 - : Spectre d'absorption optique calculé pour Cr^{4+} . La flèche représente la position du maximum du spectre expérimental.

Les résultats sont en bon accord avec l'expérience. Le maximum principal est trouvé à la bonne énergie. Comme pour le fer, la structure à plus basse énergie reflète une structure dans les états p non liants du sommet de la bande de valence.

IV. 5- Impureté de Chrome

Les résultats pour les niveaux d'énergie stables de Cr^{3+} , Cr^{4+} et Cr^{5+} sont donnés dans le tableau IV. 9 et la figure IV. 7. Là aussi, on ne compte que des niveaux t_{2g} majoritaires.

Comme V^{4+} , pour Cr^{5+} l'existence d'une interaction Jahn-Teller (de Jong et Glassbeek [29]) devrait être prise en compte dans un calcul complet des niveaux d'énergie.

Cr^{4+} n'est pas observé en RPE : ce cas est similaire à celui de V^{3+} . Le spectre d'absorption optique de Cr^{4+} est présenté à la figure IV. 8 : il présente un maximum à 2.35 eV, proche du résultat expérimental de Faughnan [1] et un épaulement aux basses énergies.

Cr^{3+} est, lui, observé expérimentalement en RPE. On remarque également que la localisation des niveaux peuplés diminue sur le site central et augmente sur les premiers voisins quand on se rapproche de la bande de valence.

IV. 6- Impureté de manganèse

Les résultats pour les niveaux d'énergie de Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} sont donnés dans le tableau IV. 10 et la figure IV. 9. Contrairement aux autres cas, nous avons pris pour Mn^{4+} $n_d^{\text{Mn}} = 5.23$ (au lieu de $n_d^{\text{Mn}} = 4.58$ que donnerait la relation $n_d^{\text{Mn}} - n_d^{\text{Ti}} = 3$). En effet, cette dernière condition conduirait dans le cas du Mn^{2+} à des états occupés e_g dans la bande de conduction. Il est possible que pour le manganèse, une configuration proche de $d^n - 1$ soit plus favorable que la configuration $d^n - 2$, contrairement à ce qui se passe pour les éléments de début et de fin de

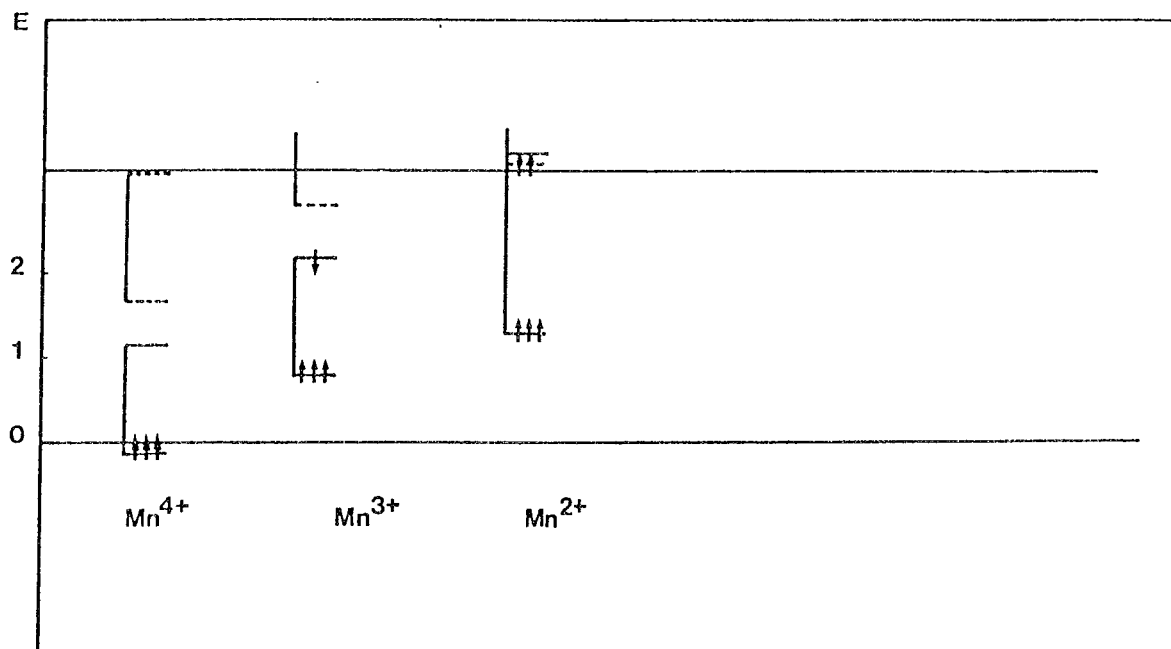


Figure IV. 9 - : Positions des niveaux liés obtenus dans notre calcul pour le manganèse, avec polarisation de spin. Les niveaux t_{2g} sont indiqués par des traits pleins et les niveaux e_g par des pointillés.

état de charge		V_1 (eV)	$n_{d+} - n_{d-}$	$E_{t_{2g}}$ (eV)	t_{2g} popul.	t_{2g} localisation		E_{eg}	e_g popul.	e_g localisation	
						sur Mn	sur O			sur Cr	sur O
Mn^{2+}	M	- 2.60	4.58	1.28	3	0.76	0.19	3.28	2	0.70	0.19
	m	+1.49		~3.40	0						
Mn^{3+}	M	- 3.30	1.98	0.77	3	0.67	0.27	2.80	0	0.67	0.24
	m	- 1.50		2.17	1	0.84	0.10				
Mn^{4+}	M	- 5.20	2.70	-	3			1.66	0	0.50	0.39
	m	-2.75		1.16	0	0.75	0.21	3.18	0	0.70	0.20

Tableau IV. 10 : Niveaux liés obtenus pour différents états de charge pour le manganèse, avec la polarisation de spin. M et m représentent les états de spin majoritaires et minoritaires.

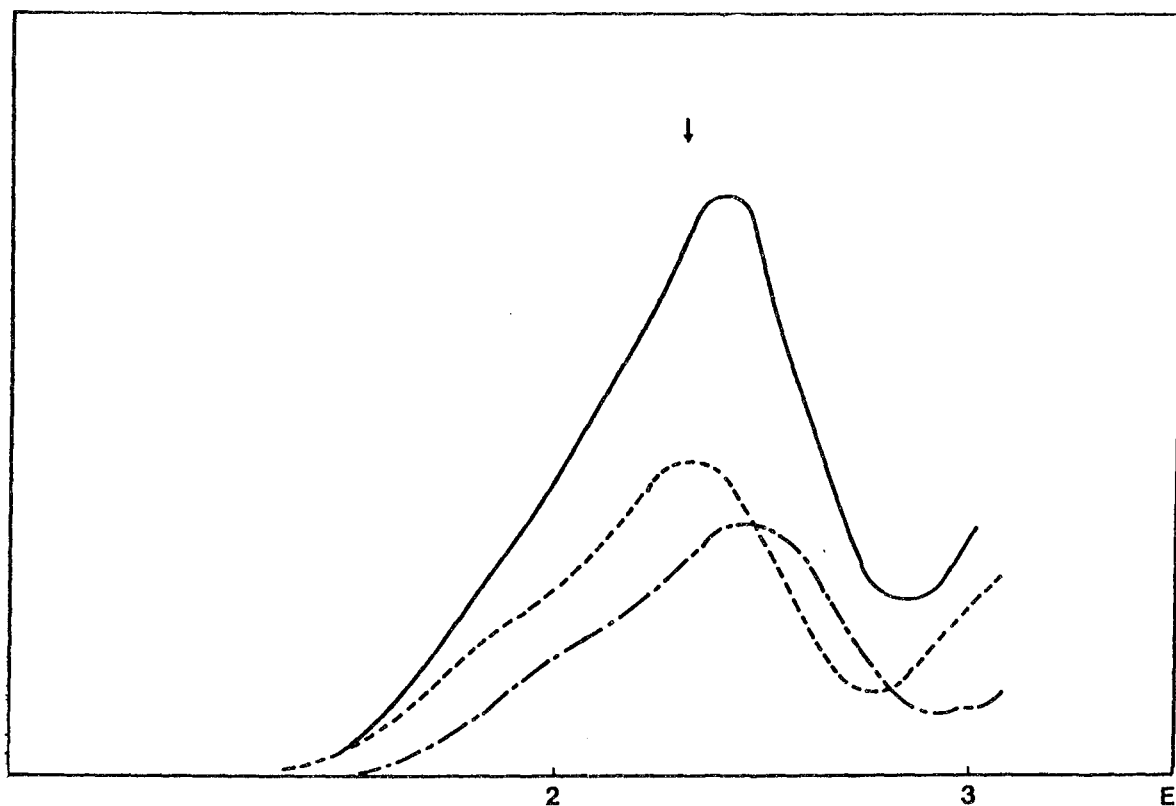


Figure IV. 10 - : Spectre d'absorption optique calculé pour Mn^{4+} : la courbe en trait plein représente le spectre total obtenu par somme de la contribution de la transition au niveau t_{2g} (- - -) et celle de la transition au niveau e_g (- · - · -). la flèche représente la position du maximum du spectre expérimental.

série. Pour Mn^{4+} , le niveau majoritaire t_{2g} se trouve dans la bande de valence (voir Fe^{5+}). Mn^{3+} n'est pas observé en RPE (comme Fe^{4+}), ceci implique qu'il se trouve dans un état de spin faible ($s = 1$). Mn^{2+} est observé dans une configuration de haut spin ($s = 5/2$), due au croisement du niveau t_{2g} minoritaire et du niveau e_g majoritaire. (Servay et al [30]). Le spectre optique de transfert de charge de Mn^{4+} est présenté à la figure IV. 10, il possède un maximum à 2.4 eV, proche du spectre expérimental (Blazey [31]), obtenu à partir des deux contributions du niveau minoritaire t_{2g} et du niveau majoritaire e_g . Toutefois, des calculs récents à partir de la méthode X_α (Moretti et Michel-Calendini, à paraître) attribuent cette bande à la transition interne ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ de Mn^{4+} . L'aspect général de la bande d'absorption à 2.4 eV qui est assez étalée correspondrait plutôt à un transfert de charge qu'à des transitions internes (dipolaires interdites). Celles-ci devraient donner des pics assez étroits et d'amplitude faible. L'interprétation en transfert de charge correspond à celle que suggère BLAZEY [31].

IV. 7- Impureté de cobalt

Les résultats obtenus pour les niveaux d'énergie de Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} et Co^{5+} sont donnés dans le tableau IV. 11 et la figure IV. 11. Ils se trouvent dans des configurations de faible spin. Co^{3+} ($3d^6$) est même dans un état diamagnétique (comme Fe^{2+}). Ces résultats peuvent être comparés à ceux de Michel-Calendini et Moretti [32] pour Co^{3+} et Co^{2+} , calculés par un modèle X_α . Les résultats sont similaires : la méthode X_α conduit à des effets de polarisation de spin plus faibles et à un niveau e_g majoritaire partiellement occupé situé trop haut en énergie. Dans notre calcul, la localisation moyenne sur Co^{4+} est 0.66 sur le métal et 0.27 sur les oxygènes, ce que l'on peut comparer à l'estimation expérimentale (0.64 et 0.3 respectivement, Blazey Müller [33])

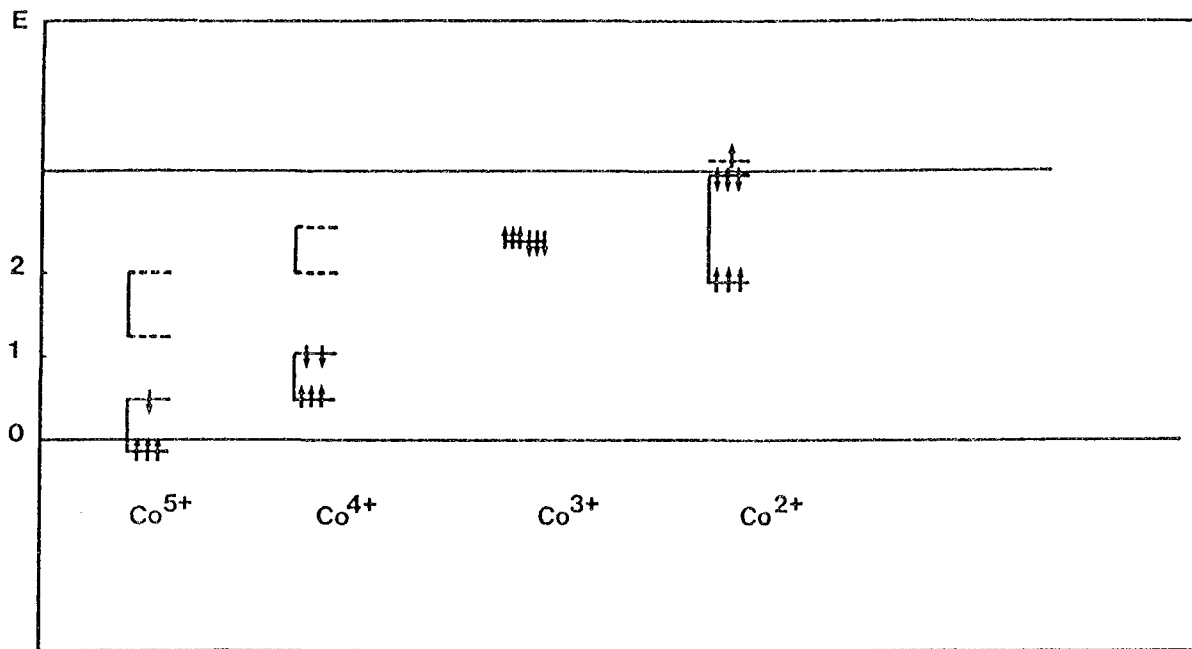


Figure IV. 11 - : Positions des niveaux liés obtenus dans notre calcul pour le cobalt, avec polarisation de spin. Les niveaux t_{2g} sont indiqués par des traits pleins et les niveaux e_g par des pointillés.

		V_1	$nd\uparrow - nd\downarrow$	$E_{t_{2g}}$		t_{2g} localisation		E_{eg}		e_g localisation	
						sur Co	sur O		sur	Co	sur O
Co^{2+}	M	- 1.70	1.63	1.90	3	0.85	0.11	(3.32)	1	0.74	0.16
	m	-0.17		3.19	3	0.66	0.02		0		
Co^{3+}		-1.15		2.37	6	0.87	0.08		0		
Co^{4+}	M	- 3.60	0.90	0.47	3	0.60	0.31	2.01	0	0.61	0.30
	m	-2.79		1.02	2	0.75	0.20	2.53	0	0.68	0.23
Co^{5+}	M	- 5.00	1.54	-0.14	3	0.20	0.37	1.24	0	0.46	0.42
	m	- 3.60		0.47	1	0.60	0.31	2.01	0	0.61	0.30

Tableau IV. 11 : Niveaux liés obtenus pour différents états de charge pour le cobalt, avec la polarisation de spin. M et m représentent les états de spin majoritaires et minoritaires.

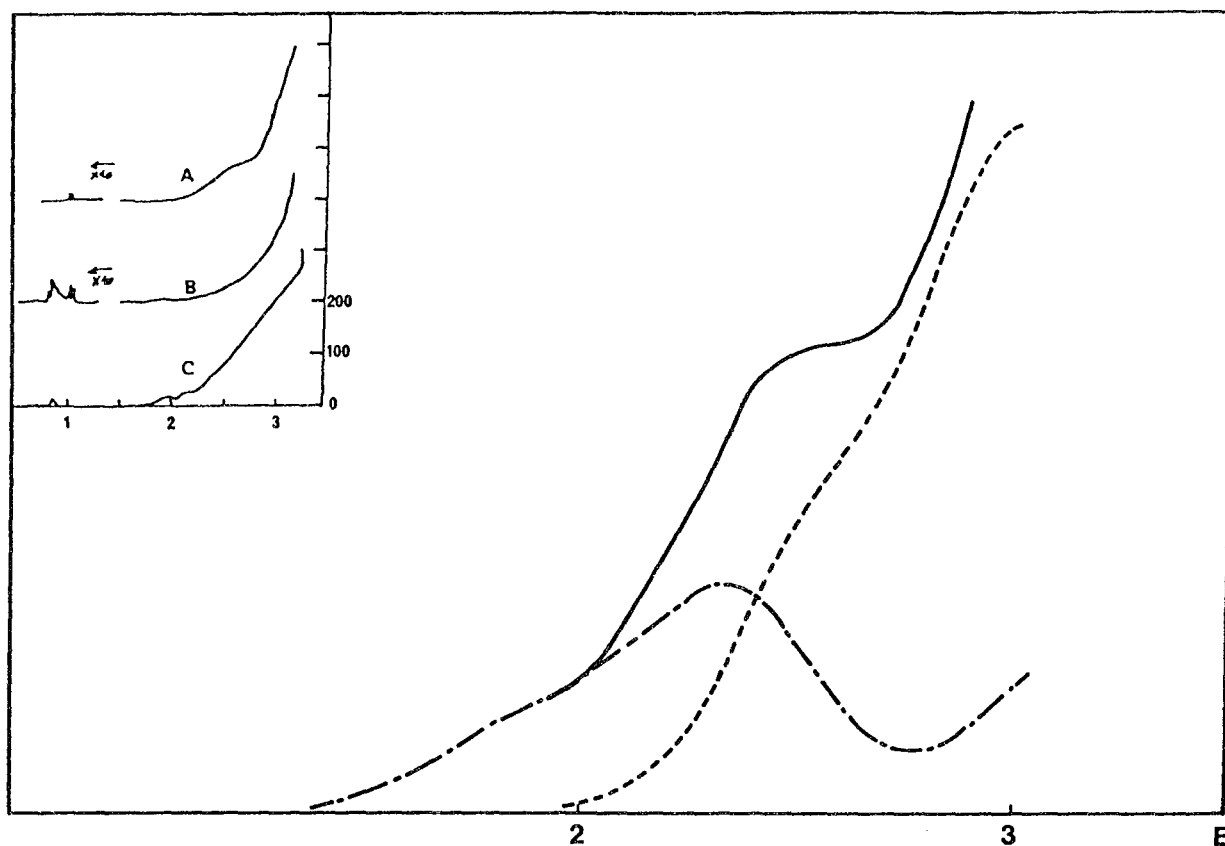


Figure IV. 12 - : Spectre d'absorption optique calculé pour Co^{4+} : la courbe en trait plein représente le spectre total obtenu par somme de la contribution de la transition au niveau t_{2g} (- · - · -) et celle de la transition au niveau e_g (- - -).

En insert, les spectres expérimentaux obtenus par Blazey et Müller sont présentés :

A : échantillon sans traitement

B : oxydé à 1 400°C et rapidement refroidi

C : réduit à 1 000°C et rapidement refroidi.

Le spectre d'absorption optique théorique de Co^{4+} est donné à la figure IV.12 . Un maximum est obtenu vers 2.5 eV, rapidement estompé à plus haute énergie par le pic de transition vers le niveau e_g majoritaire. Expérimentalement ,ce maximum est observé à 2.53 eV (Blazey et Müller [33]) et attribué à la transition vers le niveau t_{2g} minoritaire, ce que nous obtenons aussi. L'accord est donc satisfaisant. Comme dans le chrome, le processus photochromique est celui que décrit Faughnan : l'irradiation UV crée Co^{4+} à partir de Co^{3+} , ensuite le transfert de charge entre la bande de valence et les niveaux localisés de Co^{4+} donne les bandes d'absorption photochromique .

IV. 8 Impureté de nickel

Les résultats pour les niveaux d'énergie de Ni^{2+} , Ni^{3+} et Ni^{4+} sont donnés dans le tableau IV. 12 et la figure IV. 13. Comme Co^{3+} , Ni^{4+} est diamagnétique. Les niveaux t_{2g} sont ici toujours remplis et les différents états de charge s'obtiennent en peuplant le niveau e_g majoritaire. Ni^{2+} et Ni^{3+} sont observés en RPE (Rubins, Low [34]). Koidl et al [35] ont observé des spectres optiques par transfert de charge entre Ni^{3+} (donneur) et la bande de conduction.

IV. 9 Etude générale de la localisation

Comme on l'a déjà noté pour le V^{2+} et pour les états de charge du chrome, il y a une variation de la localisation du niveau sur l'impureté en fonction de sa position dans le gap. Ceci se voit clairement dans le cas des états diamagnétiques du fer, du cobalt et du nickel (avec 6 électrons sur le niveau t_{2g}). Pour le cas du Fe^{2+} le niveau est très proche de la bande de conduction et cette délocalisation est analogue à celle discutée dans le cas de V^{2+} . Dans le cas du Co^{3+} , le niveau est dans la partie haute du gap et très localisé sur l'impureté de transition. Dans le cas de Ni^{4+} , le niveau se rapproche de la bande

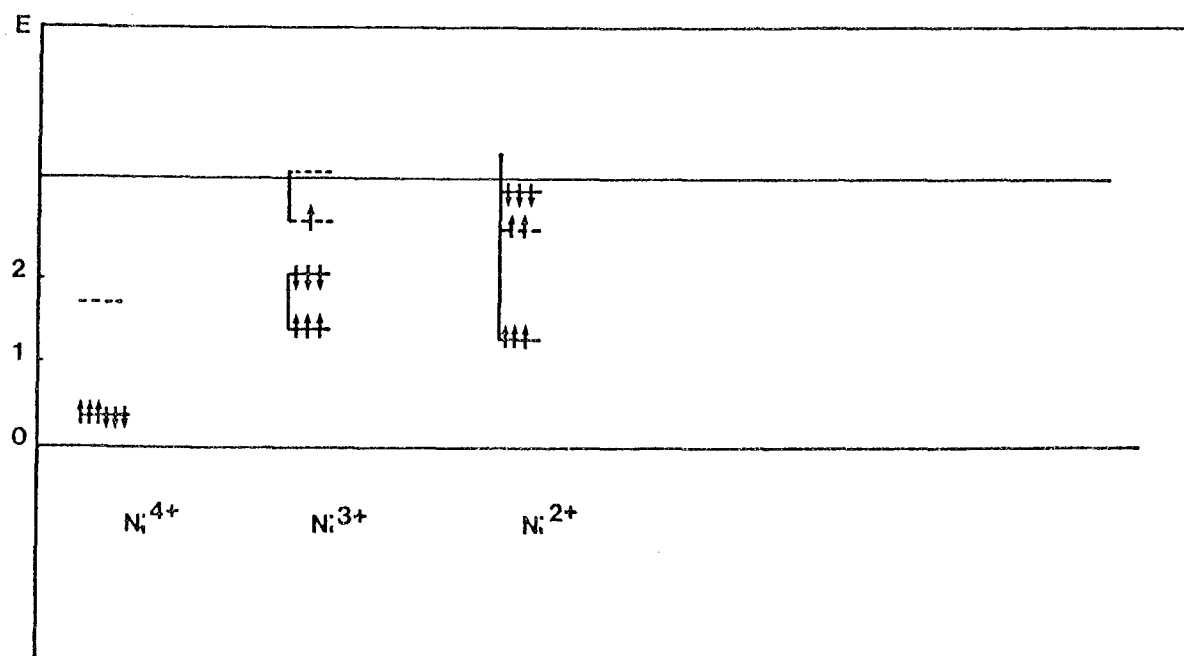


Figure IV. 13 - : Positions des niveaux liés obtenus dans notre calcul pour le nickel avec polarisation de spin. Les niveaux t_{2g} sont indiqués par des traits pleins et les niveaux e_g par des pointillés.

états de charge		V ₁ (eV)	n _{d↑} -n _{d↓}	E _{t2g} (eV)	t _{2g} popul.	t _{2g} localisation sur Ni	t _{2g} localisation sur O	E _{eg}	e _g popul.	e _g localisation sur Cr	e _g localisation sur O
Ni ²⁺	M	-2.40	2.31	1.28	3	0.80	0.16	2.58	2	0.71	0.21
	m	-0.30		3.05	3	0.71	0.02	-	0		
Ni ³⁺	M	-2.25	0.86	1.40	3	0.81	0.15	2.68	1	0.72	0.20
	m	-1.48		2.05	3	0.86	0.09	3.26	0		
Ni ⁴⁺		-3.68		0.37	6	0.58	0.32	1.74	0		

Tableau IV. 12 : Niveaux liés obtenus pour différents états de charge pour le nickel, avec la polarisation de spin. M et m représentent les états de spin majoritaire et minoritaire.

de valence et la localisation diminue sur l'impureté de transition et augmente sur les oxygènes premiers voisins. Ceci peut se comprendre simplement à partir de notre calcul ; l'introduction de l'impureté de transition peut se décomposer en un processus en deux étapes : d'abord on enlève un atome de titane, ensuite on le remplace par l'impureté. Quand la lacune de titane est créée, la densité d'états partielle sur les orbitales d'oxygène de symétrie T_{2g} montre un grand pic à une énergie ~ -1.0 eV (correspondant aux orbitales pendantes.) Quand l'ion d'impureté est introduit, il se couple fortement avec ces états conduisant à un état liant (dans la bande de valence) et un état antiliant dans le gap, qui est le niveau d'impureté observé t_{2g} .

Quand V_1 est faible, l'élément diagonal sur l'état d'impureté est plus grand que -1.0 eV et l'état antiliant est surtout de type métallique. Quand V_1 devient plus attractif, l'élément diagonal sur le métal est abaissé jusqu'à ce qu'il devienne plus petit que -1.0 eV. L'état antiliant correspondant devient plus localisé sur les ligands que sur l'atome central. Cette délocalisation sur l'impureté en faveur des ligands a été observée pour Co^{4+} , comme nous l'avons vu plus haut.

V. DEFAULTS ASSOCIES

V. 1- Introduction

Dans ce chapitre, nous montrons que la méthode présentée au chapitre II et utilisée pour des défauts isolés au chapitre III peut être appliquée à des défauts plus complexes : les associations métal de transition - lacune d'oxygène, qui ont été souvent observées par RPE dans le titanate de strontium. Ces défauts ont des spectres caractéristiques de symétrie axiale et certains d'entre eux donnent lieu à des transitions optiques (Müller et al.) Le mécanisme souvent invoqué pour expliquer la formation de ces paires est la compensation de charge, étant donné que la valence des impuretés de transition est fréquemment inférieure à celle du Ti^{4+} qu'elles remplacent. Notons également la présence de $Fe^{4+} - Vo$ et $Co^{4+} - Vo$ où le fer et le titane ont la même valence que Ti^{4+} . Nous reviendrons sur ce problème par la suite.

Dans le paragraphe suivant nous étudions la lacune d'oxygène isolée. Les conclusions de cette étude sont ensuite utilisées pour traiter le cas des défauts associés, présenté dans le §3, qui contient également le calcul des éléments de matrice pour les transitions optiques correspondant à ces associations. Dans la suite du chapitre nous présentons les résultats pour les valeurs des niveaux d'énergie et les spectres optiques pour les différents défauts associés métal de transition - lacune d'oxygène que nous avons étudiés. Enfin nous présentons une estimation de l'énergie de liaison à courte distance pour la paire atome de métal de transition - lacune d'oxygène.

V. 2- Lacune d'oxygène

Comme nous l'avons indiqué dans la référence [36], si on enlève un atome d'oxygène dans le cristal, on ne trouve pas de niveaux d'énergie localisés dans le gap, mais seulement des résonances dans la bande de conduction. Ce processus néglige l'effet de charge de la lacune sur son environnement. Pour en tenir compte, il faut effectuer un calcul selfconsistant de l'écrantage de

	E_u	A_{2u}	B_{1u}	B_{2g}	E_g	B_{2g}	A_{1g}	B_{2u}
M_1 xy			A	A				
yz								
xz	A				A			
$3z^2-r^2$		A					A	
x^2-y^2						A		A
M_2 xy			-A	A				
yz								
xz	-A				A			
$3z^2-r^2$		-A					A	
x^2-y^2						A		-A

Tableau V.1 Décomposition des orbitales atomiques en orbitales de symétrie sur les premiers voisins titane de la lacune d'oxygène, où $A = 1/\sqrt{2}$.
(D_{4h})

orbitale	modification de champ cristallin	valeur
xy	0	0
yz	$-\Delta t_{2g}/4$	-0.125
zx	$-\Delta t_{2g}/4$	-0.125
$3z^2-r^2$	$-\Delta e_g/3$	-0.90
$x^2 - y^2$	0	0

Tableau V.2 Modification de l'effet de champ cristallin dû à la lacune sur les orbitales des atomes de titane premiers voisins par rapport au titane dans le cristal parfait.

cette charge due à la lacune par les électrons des atomes voisins. Cet écrantage est plus difficile à introduire dans notre modèle que pour le cas des ions de transition, étant donné l'environnement complexe de la lacune (2 premiers voisins titane seulement, 8 atomes d'oxygène et 4 atomes de strontium seconds voisins).

Nous avons fait le calcul pour deux écrantages différents : Un premier calcul, qui considère seulement les deux premiers voisins titane, un second calcul, qui tient compte en plus des huit voisins oxygène.

Dans le premier cas, nous calculons le potentiel nécessaire V_2 sur les atomes de titane pour obtenir la neutralité locale pour les trois états de charge de la lacune (lacune neutre, une ou deux fois ionisée). Cette condition s'écrit $2 \Delta n_d = 1.47$ où $2 \Delta n_d$ est la variation de charge sur les deux titanes voisins de la lacune, et 1.47 la charge positive correspondant à la lacune d'oxygène (puisque l'oxygène porte une charge négative de -1.47 e dans le cristal parfait). Ce calcul est mené à partir des orbitales de symétrie données dans le tableau V.1. Nous avons tenu compte de la modification de l'effet du champ cristallin dû à la lacune pour les deux titanes voisins. (tableau V.2). Ce calcul est effectué à partir des formules données en III.2.4. Ces modifications des termes de champ cristallin sont des fractions simples de ceux du cristal parfait que nous avons choisi $\Delta t_{2g} = 0.5$ et $\Delta e_g = 2.7 \text{ eV}$ de façon que $\Delta e_g - \Delta t_{2g} = E_{d\sigma} - E_{d\pi} = 2.2 \text{ eV}$ conformément au paramétrage du cristal parfait).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.3 et la figure V.1. On observe des niveaux localisés dans le gap (au voisinage de la bande de conduction). L'énergie de ces niveaux décroît avec leur occupation. Les niveaux occupés possèdent la symétrie E_u . Nous avons aussi donné dans ce tableau la position des niveaux localisés E_g qui sont légèrement plus hauts en énergie, et les résonances A_{1g} qui apparaissent clairement dans la partie π de la bande de conduction, mais pas les résonances B_1 (difficiles à discerner dans le domaine d'énergie σ).

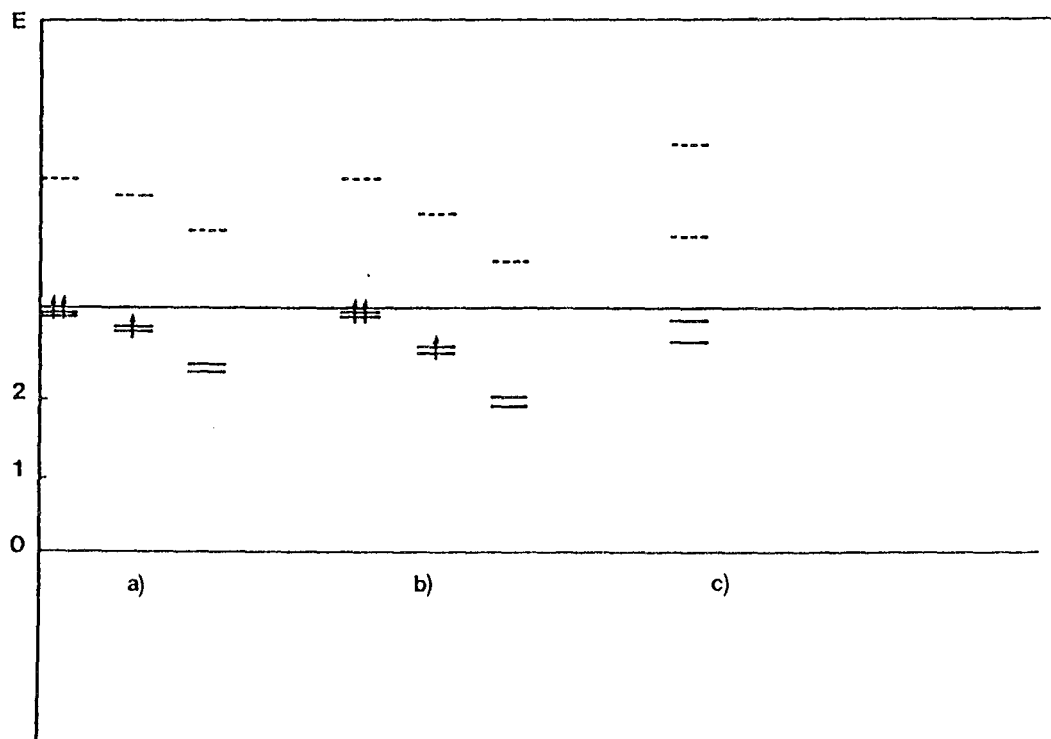


Figure V. 1 - : Positions des niveaux liés calculés pour la lacune d'oxygène, dans ses trois états de charge possibles :

- a) avec neutralité locale sur les atomes de titane premiers voisins.
- b) avec neutralité locale sur les atomes de titane premiers voisins et les atomes d'oxygène deuxième voisins.
- c) comparaison avec les résultats du calcul $X\alpha$

charge	pop.	V ₂ ev	symétrie niveaux	E _l ev	localisation
0	2e ⁻	- 0.48	E _u	3.16	0.66
			E _g	3.17	0.46
			A _{1g}	4.93	0.62
+1	1e ⁻	-0.82	E _u	2.88	0.74
			E _g	2.96	0.63
			A _{1g}	4.70	0.66
+2	0	-1.52	E _u	2.38	0.75
			E _g	2.48	0.72
			A _{1g}	4.23	0.68

Tabl. V.3 : niveaux de la lacune d'oxygène, avec neutralité locale sur les premiers voisins titane.

charge	pop	V ₂ eV	V ₃ eV	Symétrie niveaux	E _l eV	localisation
0	2e ⁻	- 0.49	- 0.30	E _u	3.13	0.69
				E _g	3.16	0.48
				A _{1g}	4.92	0.63
+1	1e ⁻	-1.20	-0.85	E _u	2.61	0.77
				E _g	2.70	0.70
				A _{1g}	4.45	0.65
+2	0	-2.0	-1.41	E _u	1.89	0.78
				E _g	2.02	0.78
				A _{1g}	3.82	0.59

Tabl. V.4 : niveaux de la lacune d'oxygène, avec neutralité locale sur les premiers voisins titane et les deuxièmes voisins oxygène.

Cette condition d'écrantage total par les atomes de titane nous apparaissant trop restrictive, nous avons effectué un second calcul où les huit seconds voisins oxygène de la lacune participent à l'écrantage. Il faut alors introduire un potentiel de perturbation V_3 sur ces atomes que nous prenons égal à $V_2/\sqrt{2}$: ce choix correspond à une décroissance coulombienne du potentiel et permet de ne conserver qu'un seul paramètre.

V_2 est déterminé par la condition d'écrantage

$$2 \Delta n_d + 8 \Delta n_o = 1.47$$

où le deuxième terme correspond aux 8 atomes d'oxygène seconds voisins.

Les résultats sont donnés dans le tableau V.4 et la figure V.1. On remarque dans ce cas que les niveaux localisés se situent à des énergies un peu plus basses que dans le premier cas. Ceci est dû au fait que les atomes d'oxygène sont presque saturés et qu'il faut un potentiel élevé pour y attirer des charges supplémentaires. On peut faire la même remarque que dans le chapitre précédent (IV - 2) : Ce modèle néglige la polarisation intra-atomique de l'oxygène, ce qui n'est probablement pas justifié. De plus, le rôle des quatre ions strontium voisins de la lacune dans l'écrantage est totalement ignoré.

Pour étudier l'effet de la relaxation des atomes de titane sur les niveaux liés de la lacune, nous avons un élément expérimental indirect : A partir de résultats de RPE, Siegel et Müller [37] ont déduit un modèle de la structure des défauts composés : métal de transition - lacune d'oxygène. Ils en concluent que Fe^{3+} et Mn^{2+} se déplacent de $0.2 \text{ \AA}$ vers la lacune voisine (10% de la distance entre premiers voisins dans le cristal parfait). On trouvera dans la référence [36] une étude approchée de l'influence de la relaxation dans des cas où les atomes de titane se déplacent vers la lacune, ou bien s'en éloignent, pour le niveau lié de la lacune une fois ionisée. Ici, nous calculons les niveaux liés pour les trois états de charge de la lacune, dans le cas où chaque titane se déplace de 10% de la distance interatomique vers la lacune. Pour prendre en compte la relaxation dans le calcul, il faut faire intervenir les modifications des interactions $I_{pd\pi}$ et $I_{pd\sigma}$ avec la

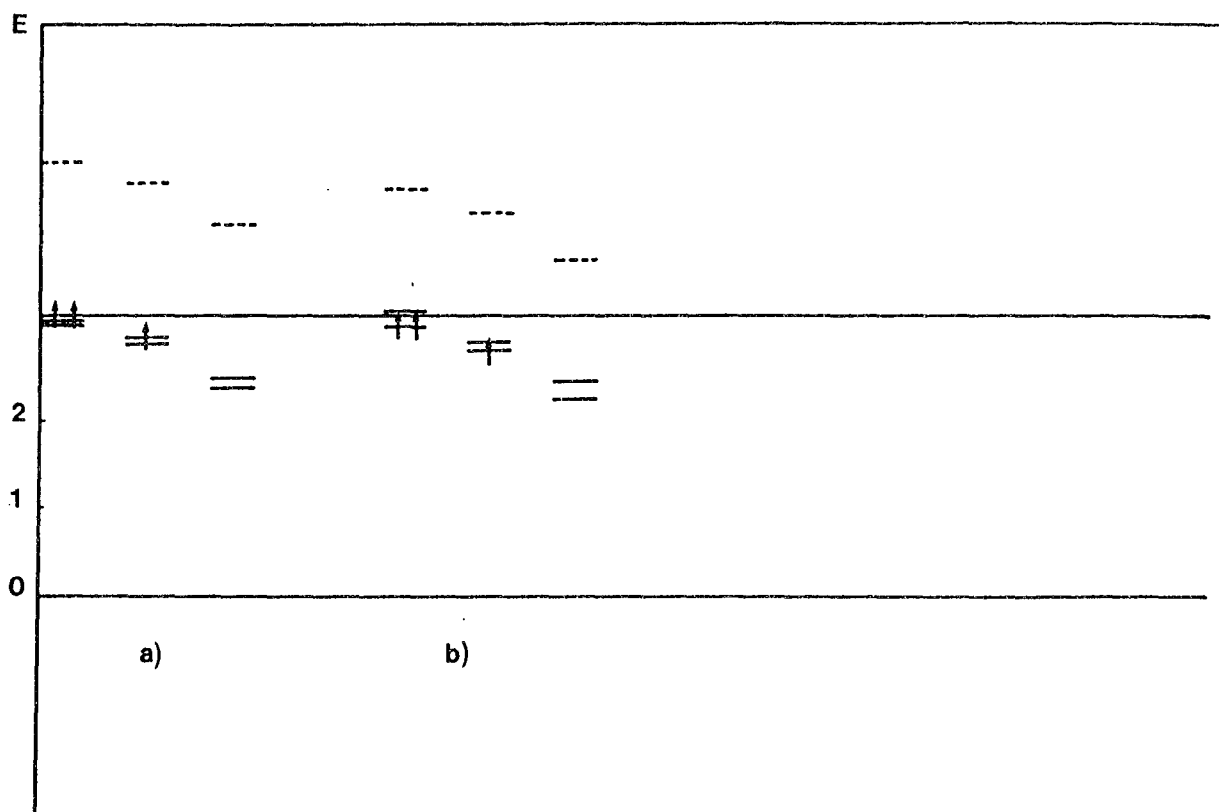


Figure V. 2 : Positions des niveaux liés calculés pour la lacune d'oxygène dans ses trois états de charge possibles, avec neutralité locale sur les atomes de titane premiers voisins

a) sans relaxation

b) avec relaxation de 10 % des atomes de titane l'un vers l'autre.

charge	pop	V_2 eV	Symétrie niveaux	E_1 eV	localisation
0	$2e^-$	- 0.48	E_u	3.07	0.77
			E_g	3.20	0.56
			A_{lg}	4.63	0.71
+1	$1e^-$	- 0.82	E_u	2.80	0.77
			E_g	2.90	0.63
			A_{lg}	4.36	0.70
+2	0	- 1.52	E_u	2.25	0.77
			E_g	2.46	0.77
			A_{lg}	3.82	0.70

Tableau V.5 : Niveaux de la lacune d'oxygène pour une relaxation de 10% vers la lacune des atomes de titane.

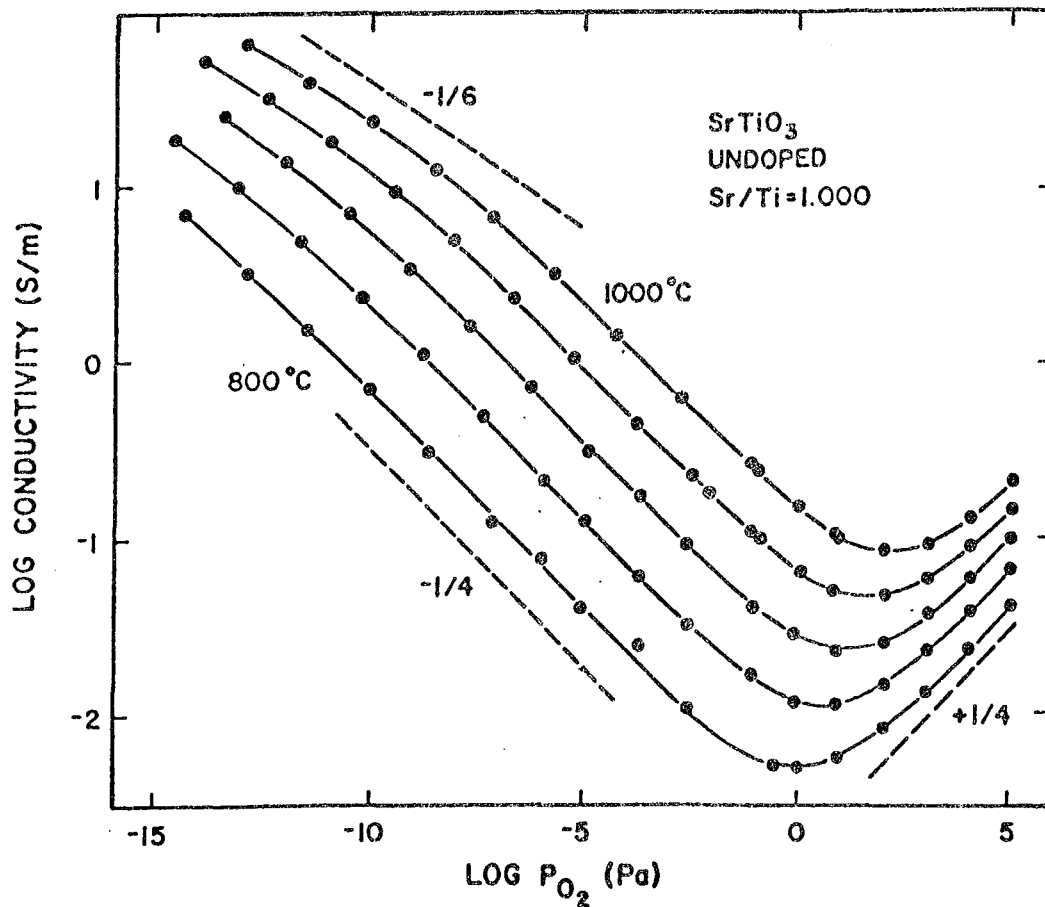
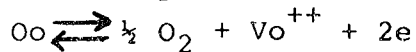


Figure V. 3 - : Conductivité électrique à l'équilibre de titanate de strontium non dopé en fonction de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} pour des températures de 800° à 1 000°C (tous les 50°).

On peut décrire la création de la lacune deux fois ionisée par la réaction :



la concentration de lacune $[V_o^{++}]$ obéit à une loi d'action de masse :

$$[V_o^{++}] n^2 = K_n P_{O_2}^{-1/2}$$

où n est le nombre de porteurs.

Si P_{O_2} est très faible $n \approx 2 [V_o^{++}]$

d'où $n \approx (2 K_n)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$

Si P_{O_2} est plus important $[V_o^{++}]$ est indépendante de n d'où $n \approx P_{O_2}^{-1/4}$.

Ces pentes sont bien observées dans les domaines considérés.

distance. Nous avons supposé que ces interactions varient en $d^{-7/2}$, comme dans le paragraphe IV.2. D'autre part, nous introduisons des interactions entre les deux atomes de titane voisins de la lacune, puisqu'il y a une interaction directe entre les orbitales d du fait de la présence de la lacune. Ces interactions d - d entre les deux atomes voisins de la lacune sont obtenues à partir des interactions Ti - Ti dans TiO (Mattheiss [21]). La différence des distances entre SrTiO₃ et TiO est prise en compte à l'aide de la loi en d^{-5} (Harrison [22]). On obtient les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} I_{dd\sigma} &= -0.192 \\ I_{dd\pi} &= 0.099 \\ I_{dd\delta} &= -0.016 \end{aligned} \quad (\text{sans déplacement})$$

Les résultats sont donnés dans le tableau V.5 et la figure V.2, en prenant pour le potentiel V₂ les mêmes valeurs que dans le premier cas étudié (self-consistance seulement sur les ions titane). L'influence de la relaxation est de diminuer l'énergie des niveaux, mais cette variation reste faible - de l'ordre de 0.1 eV pour les niveaux occupés qui nous intéressent.

En conclusion, on peut souligner le fait que la lacune d'oxygène se comporte comme un défaut ionique : c'est seulement par l'effet de charge - pris en compte par le potentiel V₂ (et V₃) - qu'il existe des niveaux localisés dans le gap. On remarque que les niveaux restent assez proches du bord de la bande de conduction.

Comparaison aux résultats expérimentaux : Peu de résultats expérimentaux bien établis sont disponibles pour ce défaut :

1) A partir de mesures du nombre de porteurs (effet Hall) en fonction de la pression partielle d'oxygène dans des échantillons réduits, Yamada et Miller [38] n'observent que des lacunes deux fois ionisées dans le titanate de strontium, même à basse température (77 K). Smyth [39] indique également la prépondérance de la formation de lacunes deux fois ionisées (voir aussi figure V.3) (de 800 à 1000°C) par réduction. Il cite Hageman qui propose les valeurs de 0.05 et 0.20 eV au dessous de la bande de conduction pour les énergies de première et deuxième ionisation de la lacune d'oxygène dans BaTiO₃. Ces énergies correspondent à l'état inter-

médiaire de Slater pour la transition considérée, ce qui permet d'estimer l'énergie du niveau de la lacune deux fois ionisée à environ 0.4 eV de la bande de conduction. La situation des lacunes d'oxygène dans SrTiO_3 est probablement similaire. Ces remarques conduisent à penser que les résultats de notre calcul donnent des énergies trop basses pour les niveaux des lacunes ionisées.

2) Dans des composés fortement réduits Lee et al [40] observent deux pics d'absorption optique à 0.25 eV et 1.7 eV dont l'intensité croît constamment avec le degré de réduction de l'échantillon. Ces deux pics peuvent être associés à la formation de lacunes. Le premier pourrait être attribué à une transition entre les niveaux localisés de symétrie E_u et E_g ou à une transition entre les niveaux peuplés peu profonds de la lacune et le bas de la bande de conduction. Le second pic pourra être attribué à des transitions vers les niveaux excités de la lacune (par exemple le niveau A_{1g}).

3) On n'observe pas de spectre en RPE pour la lacune une fois ionisée, en dépit de nombreux efforts (KA Müller, communication privée). La lacune une fois ionisée serait donc instable. Deux cas sont possibles: Le niveau correspondant tombe dans la bande de conduction (surécrantage) ou bien la lacune V_O^+ est instable vis-à-vis de la formation d'autres défauts.

Plusieurs défauts peuvent être candidats :

1) la lacune deux fois ionisée ; la lacune V_O^+ serait alors un centre à "U négatif", comme la lacune V^+ de silicium par exemple.

2) des défauts associés tels que lacune d'oxygène - métal de transition, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant ; toutefois pour des échantillons très réduits, il devrait subsister des lacunes isolées.

3) des défauts complexes de lacunes d'oxygène semblables aux plans de cisaillements bien connus dans des composés similaires observés dès que l'on a une sous-stoechiométrie par défaut d'oxygène (WO_3 , TiO_2 , Iguchi [41]). Cependant ces plans de cisaillement n'ont jamais été signalés dans le titanate de strontium. D'autre part, la position du strontium dans des défauts de ce type n'est pas claire.

4) la formation de polarons, par couplage d'orbitales t_{2g} avec des modes de phonons (WO_3 , Schirmer et Salje [42])

De cette discussion, on peut encore conclure que le niveau occupé par un électron de la lacune V_O^+ est probablement très proche du bas de la bande de conduction.

Comparaison avec les résultats de calculs antérieurs

Il existe deux calculs pour la lacune d'oxygène à partir de la méthode X_α :

Tsukada et al [43] ont obtenu de cette façon un niveau a_1 profond pour la lacune neutre. Dans leur calcul, ce niveau lié est dû à une orbitale $d_{3z^2} - r^2$ en interaction avec un état $4p_z$ du titane par l'intermédiaire du champ électrique dû à la lacune. Par contre, dans notre calcul, ce sont toujours des états π qui descendent d'abord dans le gap à cause de l'instabilité du bord de bande de conduction. Mais il est probable que le très petit amas Ti_2O_{11} de Tsukada et al ne permet pas une bonne description des états excités $4s - 4p$ en termes d'orbitales moléculaires $4p_z$. De toutes façons, un état de la lacune neutre aussi profond dans le gap n'est pas compatible avec les résultats expérimentaux de Yamada et Miller et de Smyth.

Par ailleurs on peut remarquer que les résultats de Michel - Calendini et al. [44] obtenus par la même méthode X_α sont beaucoup plus proches des nôtres : ils sont représentés sur la figure V.1 où l'on observe que les positions de niveaux localisés trouvés par les deux méthodes sont vraiment similaires. Notons que, dans ce calcul, le niveau a_1 profond analogue à celui trouvé par Tsukada et al n'a pas été pris en compte car il a été jugé non physique (Michel - Calendini et Moretti, communication privée).

En conclusion, il semble que notre modèle (même le modèle en premiers voisins) donne des niveaux trop bas dans le gap pour la lacune une fois et deux fois ionisée ; la méthode employée pour calculer l'écrantage surestime le potentiel V_2 sur les atomes de titane voisins de la lacune. Aussi, dans l'étude des défauts associés, avons-nous préféré ignorer V_2 en considérant que l'écrantage de la charge de la lacune ne provient pas pour l'essentiel des deux atomes de titane voisins, ce qui correspond, pour la lacune

	B ₂	E	A ₁	B ₁	B ₂	E	A ₁	B ₁	E	A ₁	B ₁	E	A ₂	B ₂	E _σ	A _{1σ}	B _{1σ}	E _π	A ₁
M xy 1	1																		
yz 2		1																	
zx 3																			
3z ² -r ² 4			1																
x ² -y ² 5				1															
Td xy 6					1														
yz 7						1													
zx 8							1												
3z ² -r ² 9							1												
x ² -y ² 10								1											
Ox x 11															B	-A	-A		
y 12													B	-A	-A				
z 13									-B	A	A								
Ox x 16															B	A	A		
y 17													B	A	A				
z 18									B	A	A								
Oy x 21													A	-A					
y 22																-A			
z 23									A	-A							A		
Oy x 26													-A	A					
y 27																A			
z 28									A	-A							-A		
Oz x 31																		1	
y 32																			
z 33																			1

Tableau V. 6 - Décomposition partielle des orbitales atomiques en orbitales de symétrie dans le cas d'une lacune d'oxygène centrale entourée d'un atome de titane et d'un atome de métal de transition, considéré avec ses cinq voisins oxygène.

$$A = 1/2 \quad B = \sqrt{2}/2$$

isolée, à des niveaux situés immédiatement au dessous de la bande de conduction, quelque soit l'état de charge.

V. 3- Etude des défauts associés.

La symétrie du défaut associé impureté de transition - lacune d'oxygène en premier voisin est une symétrie axiale de type C_{4v} . La décomposition en orbitales de symétrie pour l'impureté, ses cinq voisins oxygène et l'atome de titane premier voisin de la lacune est donnée dans le tableau V.6.

Comme dans le paragraphe IV.1, il faut déterminer le potentiel de perturbation V associé au défaut. La partie non diagonale de ce potentiel (modification des interactions entre le métal de transition et ses voisins oxygène par rapport au cristal parfait) est calculée comme pour l'impureté isolée (IV.1). Pour la partie diagonale de V sur le site du métal de transition, nous considérons deux termes, comme pour l'impureté isolée :

1) le terme V_1 est indépendant de l'orbitale d ; il est déterminé par la même condition de charge que pour l'impureté isolée

$$n_d^M - n_d^{Ti} = \Delta Z.$$

Ceci revient à négliger la contribution de l'écrantage de la lacune sur la charge de cet atome, comme on vient de le discuter au § précédent.

2) Le second terme, qui correspond à la différence entre le champ cristallin de l'impureté et celui du titane, est modifié par la présence de la lacune. A partir des valeurs de $\Delta t_{2g}^M - \Delta t_{2g}^{Ti}$ et $\Delta e_g^M - \Delta e_g^{Ti}$ données dans le § IV.1, on peut déterminer les valeurs des termes de champ cristallin pour l'impureté dans la nouvelle symétrie (tableau V. 7). Il faut ajouter à ce terme celui qui est dû à la lacune pour les orbitales du métal de transition et du titane qui pointent vers elle (e et a_1) puisque ces atomes ont un voisin oxygène de moins.

Symétrie	Orbitale	Champ Cristallin impureté	Contribution lacune
B_2	xy	$\Delta t_{2g}^M - \Delta t_{2g}^{Ti}$	0
E	xz et yz	$\frac{3}{4}(\Delta t_{2g}^M - \Delta t_{2g}^{Ti})$	$-\frac{1}{4} \Delta t_{2g}^{Ti}$
A_1	$3z^2 - r^2$	$\frac{2}{3}(\Delta e_g^M - \Delta e_g^{Ti})$	$-\frac{1}{3} \Delta e_g^{Ti}$
B_1	$x^2 - y^2$	$\Delta e_g^M - \Delta e_g^{Ti}$	0

Tableau V. 7 : Termes dus à la modification de l'effet de champ cristallin dans le cas du défaut associé impureté de transition - lacune d'oxygène sur les orbitales de l'atome d'impureté considéré.

	$B_2 \quad xy$	$E \quad xz, yz$	$B_1 \quad x^2-y^2$	$A_1 \quad 3z^2-r^2$
E				
A_1		$\frac{d}{dr}(I_{pd\pi}) + \frac{I_{pd\pi}}{r}$		$2 \left(-\frac{1}{2} \frac{I_{pd\sigma}}{r} + \frac{\sqrt{3} I_{pd\sigma}}{r} \right)$
B_1		$\frac{d}{dr}(I_{pd\pi}) - \frac{I_{pd\pi}}{r}$	$2 \left(\frac{\sqrt{3} I_{pd\sigma}}{r} - \frac{I_{pd\pi}}{r} \right)$	
E	$\sqrt{2} \frac{d}{dr} (I_{pd\pi})$ ②	$\sqrt{2} \frac{I_{pd\pi}}{r}$	$\sqrt{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{I_{pd\sigma}}{r} + 2 \frac{I_{pd\pi}}{r} \right)$ ②	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{I_{pd\sigma}}{r}$ ②
A_2				
B_2				
E	$\sqrt{2} \sqrt{3} \frac{I_{pd\sigma} - I_{pd\pi}}{r}$ ②	$\sqrt{2} \frac{\sqrt{3} I_{pd\sigma} - I_{pd\pi}}{r}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{3} \frac{d}{dr} (I_{pd\sigma})$ ②	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d}{dr} (I_{pd\sigma})$ ②
A_1				
B_1				
E	$\frac{I_{pd\pi}}{r}$ ②	$\frac{d}{dr} (I_{pd\pi})$	$\frac{I_{pd\pi}}{r}$ ②	$\frac{I_{pd\sigma} - \sqrt{3} I_{pd\pi}}{r}$ ②
A_1		$\frac{\sqrt{3} I_{pd\sigma} - I_{pd\pi}}{r}$		$\frac{d}{dr} (I_{pd\sigma})$

Tableau : V. 8- Expressions des éléments de matrice utilisés pour les transitions optiques.
On précise par ② les transitions de multiplicité d'ordre 2

Rappel : $B_2 \times E = E$

$$E \quad x \quad E = A_1 + B_1 + A_2 + B_2$$

$$B1 \quad x \quad E = E$$

$$A_1 \times E = E$$

$$B_2 \times A_1 \cong B_2$$

$$E \times A_1 \cong E$$

$$B_1 \times A_1 = B_1$$

$$A_1 \times A_1 = A_1$$

	B_2	xy	E	xz, yz	B_1	x^2-y^2	A_1	$3z^2 r^2$
E								
A ₁			2.72				14.18	
B ₁			8.82		41.56			
E	21.34		0.87		27.08		2.19	
A ₂								
B ₂								
E	41.56		20.78		80.50		26.83	
A ₁								
B ₁								
E	0.87		5.34		0.87		13.76	
A ₁			10.39				26.83	

Tableau V.9 : Valeurs des carrés des éléments de matrice utilisés pour les transitions optiques (valeurs relatives)

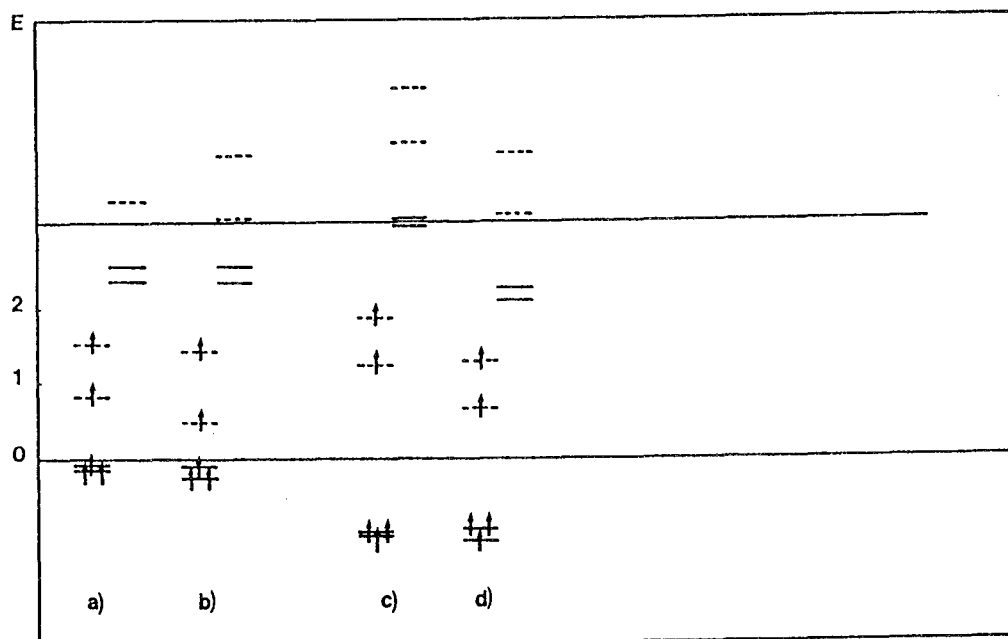


Figure V. 4 - : Positions des niveaux liés calculés pour le défaut associé $\text{Fe}^{3+}\text{-Vo}$:

- a) résultats de notre calcul sans relaxation (de bas en haut, niveaux e et b_2 en traits pleins, a_1 et b_1 en pointillés).
- b) résultats de notre calcul avec relaxation
- c) et d) comparaison avec les résultats du calcul $X\alpha$ sans relaxation, et avec relaxation.

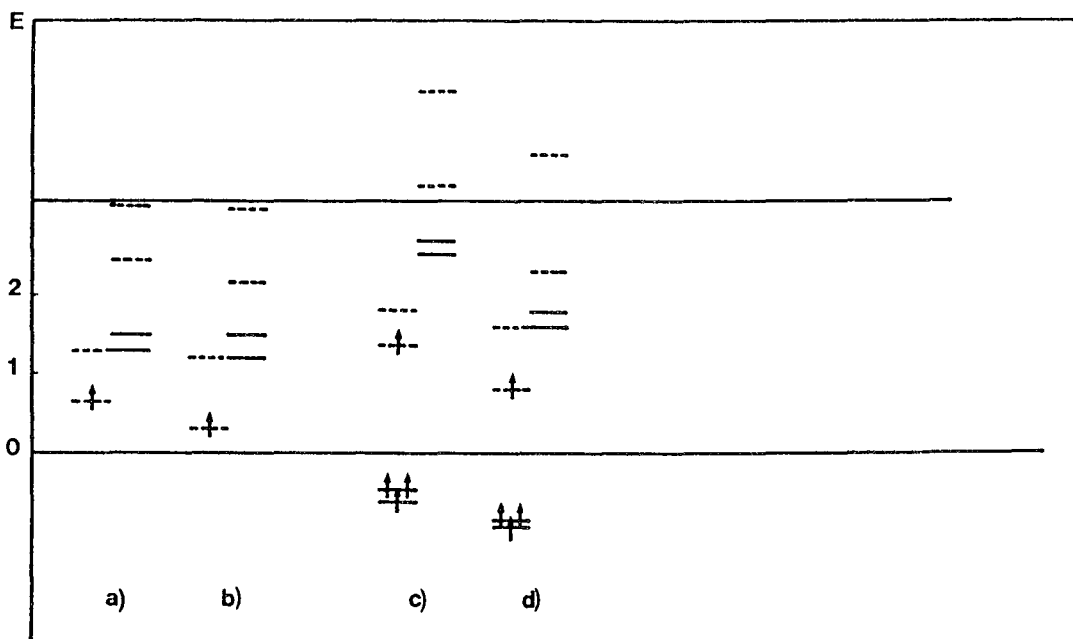


Figure V. 5 - : Positions des niveaux liés calculés pour le défaut associé $\text{Fe}^{4+}\text{-Vo}$:

- a) résultats de notre calcul sans relaxation (de bas en haut, niveaux e et b_2 en traits pleins, a_1 et b_1 en pointillés).
- b) résultats de notre calcul avec relaxation
- c) et d) comparaison avec les résultats du calcul $X\alpha$ sans relaxation, et avec relaxation.

état de charge		V_1 (eV)	$n_d^{\uparrow} - n_d^{\downarrow}$	symétrie niveau	E_L (eV)	loc	popul
$Fe^{4+} - \square$	M	- 5.25	3.65	B ₂	—		1
				E	—		2
				A ₁	0.70	0.39	1
				B ₁	1.38	0.46	0
	m	- 1.95		B ₂	1.65	0.82	0
				E	1.55	0.84	0
				A ₁	2.69	0.77	0
				B ₁	3.42	0.74	0
$Fe^{3+} - \square$	M	-4.65	4.38	B ₂	0.0		1
				E	-0.07		2
				A ₁	0.97	0.48	1
				B ₁	1.68	0.53	1
	m	- 0.71		B ₂	2.70	0.85	0
				E	2.63	0.88	0
				A ₁	3.65		0
				B ₁			0

Tableau V.10 : Niveaux liés obtenus pour différents états de charge du défaut associé atome de fer - lacune d'oxygène avec la polarisation de spin . M et m représentent les états de spin majoritaires et minoritaires.

état de charge		V_l (eV)	symétrie de niveau	E_l (eV)	loc	popul.
$Fe^{4+} - \square$	M	-5.4	B_2			1
			E			2
			A_1	0.31	0.33	1
			B_1	1.23	0.44	0
	m	-2.26	B_2	1.49	0.82	0
			E	1.23	0.83	0
			A_1	2.19	0.79	0
			B_1	3.13	0.73	0
$Fe^{3+} - \square$	M	-4.9	B_2	- 0.09		1
			E	- 0.25		2
			A_1	0.50	0.43	1
			B_1	1.47	0.50	1
	m	-0.96	B_2	2.60	0.87	0
			E	2.37	0.90	0
			A_1	3.26	0.85	0
			B_1	4.14	0.74	0

Tableau V.II : Niveaux liés obtenus pour différents états de charge du défaut associé atome de fer-lacune d'oxygène avec une relaxation de 0.2 Å de l'atome de fer vers la lacune . M et m représentent les états de spin majoritaires et minoritaires.

La polarisation de spin sur le site de l'impureté est prise en compte de la même façon que dans le § IV. 1.

Le calcul des spectres optiques est mené comme dans le § IV. 1. Mais, la symétrie étant plus faible (voir tableau V.6), il y a un plus grand nombre d'éléments matriciels à calculer. Ces éléments sont donnés dans le tableau V.8 où les orbitales de symétrie des atomes d'oxygène premiers voisins sont présentées verticalement (les deux dernières pour l'atome d'oxygène premier voisin situé sur l'axe lacune-impureté). Horizontalement, on trouve les orbitales de l'atome d'impureté. Les valeurs numériques correspondant au cas du fer sont données dans le tableau V.9. Ce sont ces valeurs que nous avons utilisées pour tous les métaux de transition étudiés.

V. 4- Impureté de fer associée à une lacune d'oxygène

Les résultats obtenus pour les niveaux d'énergie du fer associé à une lacune d'oxygène sont présentés dans le tableau V.10 et les figures V.4 et 5. Le calcul a été effectué pour les deux états de charge observés expérimentalement : $\text{Fe}^{3+} - \text{V}_\text{O}$ et $\text{Fe}^{4+} - \text{V}_\text{O}$. Dans les deux cas, on obtient un état de spin fort. Dans le cas de l'ion Fe^{4+} , la stabilité de l'état de spin fort a été vérifiée par la même méthode qu'au paragraphe IV.3. Le défaut isolé correspondant est dans un état de spin faible, mais la lacune d'oxygène associée favorise un état de spin fort (en diminuant le champ cristallin) : Dans l'état intermédiaire où l'on peuple le niveau a_1 majoritaire par $\frac{1}{2} e^-$ et le niveau e minoritaire par $\frac{1}{2} e^-$, le niveau a_1 majoritaire se trouve à une énergie située 0.5 eV plus bas que le niveau minoritaire. Ce changement d'état de spin entre l'impureté isolée et l'impureté associée à une lacune d'oxygène correspond

aux observations expérimentales de RPE (Schirmer et al [45] et figure V.6). Pour le $\text{Fe}^{3+} - \text{V}_\text{O}$, les spectres RPE ont aussi été observés (Walldkirch [46]). Ces spectres donnent des renseignements sur les distorsions du réseau cristallin autour de l'impureté. La relaxation de l'atome de fer vers la lacune d'oxygène peut être décrite par un modèle de superposition des contributions des oxygènes voisins (Siegel et Müller [37] Müller [47]). Ce modèle indique un déplacement de l'atome de fer de 0,2 Å vers la lacune. Les

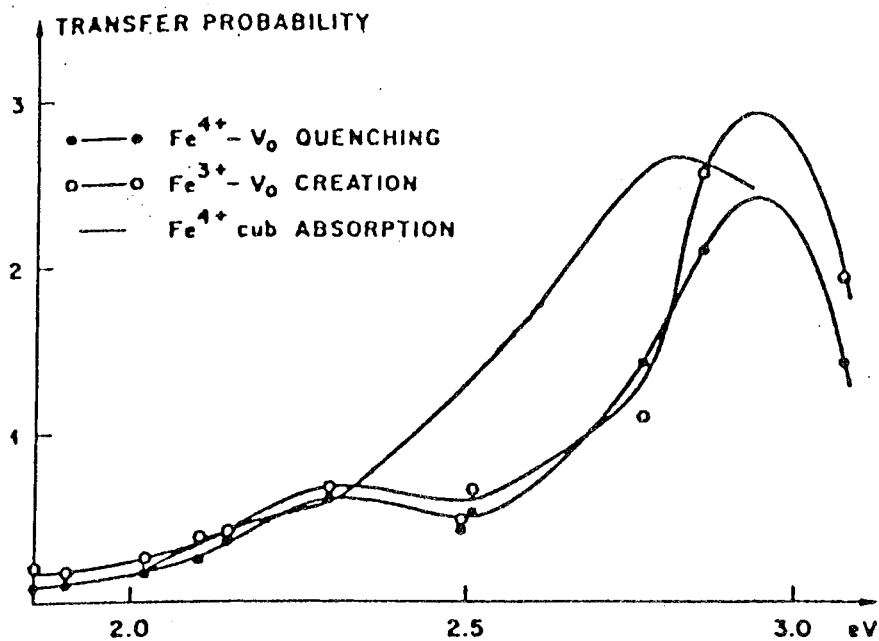


Figure V. 6 - : Résultats expérimentaux de Schirmer et al, montrant le taux d'extinction de $\text{Fe}^{4+} - \text{V}_0$ et le taux de création de $\text{Fe}^{3+} - \text{V}_0$ comparés à la probabilité de transfert de charge de Fe^{4+} obtenue par l'absorption optique.

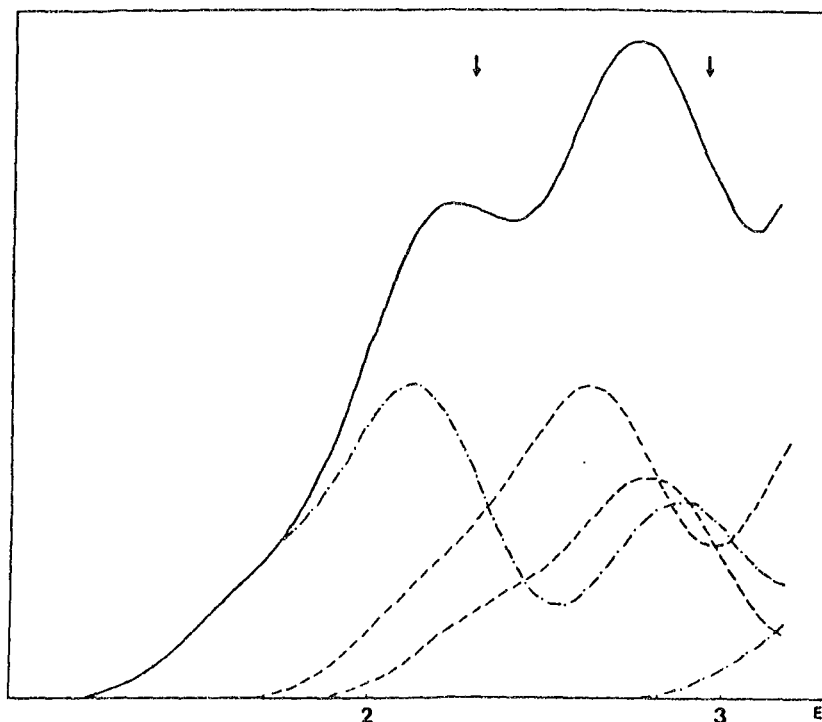


Figure V. 7 - : Spectre d'absorption optique calculé pour $\text{Fe}^{4+} - \text{Vo}$: la courbe en trait plein représente le spectre total obtenu par somme des contributions des transitions aux niveaux e et b_2 (- - -) et celles des transitions aux niveaux a_1 et b_1 (- . - . -). les flèches représentent les positions des maxima du spectre expérimental.

Etat actif	V_1 (eV)	E_l (eV)	loc	p_i
B_{1M}	-5.25	1.38	0.46	1
B_{2m}	-1.60	2.06	0.84	1
E_m	-1.58	1.87	0.86	2
A_{1m}	-1.64	2.94	0.79	1

Tableau V.12 : Etats de transition pour la caractérisation des transitions optiques de $\text{Fe}^{4+} - \square$. On donne les états actifs, avec le potentiel correspondant sur l'impureté V_1 , la valeur de l'énergie et la localisation de ces états, ainsi que p_i , le nombre d'états équivalents vides.

quatre atomes d'oxygène premiers voisins dans le plan perpendiculaire à l'axe du défaut associé s'éloignent de 0.08 Å de l'atome de fer.

Nous avons introduit cette relaxation de la façon suivante : le déplacement du fer a été pris en compte, dans la modification des interactions avec les oxygènes premiers voisins $I_{pd\pi}$ et $I_{pd\sigma}$ (comme dans les paragraphes IV.2 et V.2); les niveaux d'énergie obtenus sont donnés dans le tableau V.11 et les figures V.4 et 5. (Pour ce calcul, nous avons conservé les valeurs du potentiel V_l trouvées dans le calcul sans relaxation). Les niveaux d'énergie sont très peu modifiés sauf le niveau a_1 qui descend d'environ 0.3 eV (les orbitales de la symétrie A_1 pointent vers la lacune et ressentent donc fortement la variation des distances).

Ces résultats peuvent être comparés à ceux qui ont été obtenus par Michel-Calendini [44] avec la méthode X_α . Qualitativement, l'accord est satisfaisant. Les niveaux obtenus par notre méthode sont situés un peu plus bas dans le gap, et l'effet de champ cristallin est moins important que dans le calcul X_α . (Le niveau le plus bas est le niveau b_2 , alors que dans notre calcul, c'est le niveau e dégénéré d'ordre 2 qui a l'énergie la plus faible.) L'influence de la relaxation est aussi plus faible dans notre méthode, ce qui donne des niveaux d'énergie similaires dans les deux calculs (figures V.4 et 5).

Le spectre d'absorption de $Fe^{4+} - V_O$ a été calculé par la méthode que nous avons présentée ci-dessus. Dans le tableau V.12 sont données les transitions considérées, les valeurs de l'énergie et la localisation des niveaux actifs, ainsi que les poids p_i des différentes transitions. Le spectre qui s'en déduit est présenté à la figure V.7, et peut être comparé aux résultats expérimentaux de Schirmer et al [45] (figure V.6). Ces résultats expérimentaux concernent le taux de création de $Fe^{4+} - V_O$ (et de disparition de $Fe^{3+} - V_O$) déterminés par RPE et non l'absorption optique, mais ils correspondent aux mêmes probabilités de transition. Les maxima du spectre calculé sont situés légèrement plus bas et le maximum secondaire est trop prononcé. Notons que dans le calcul

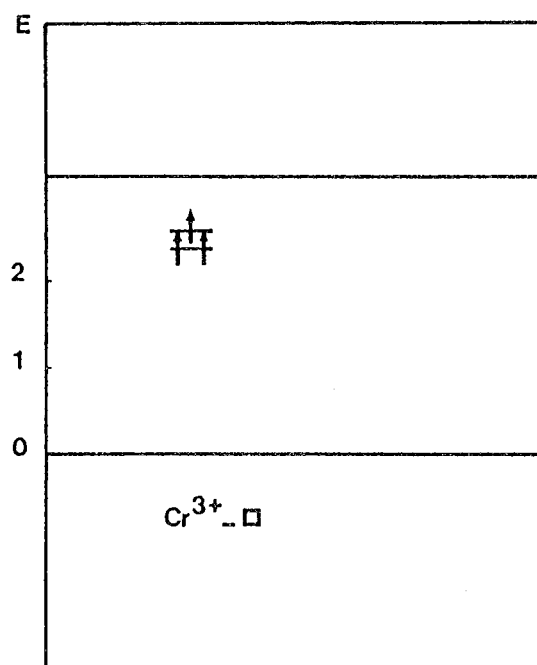


Figure V. 8 - : Positions des niveaux liés calculés pour le défaut associé impureté de chrome- lacune d'oxygène.

état de charge		V_l (eV)	$n_d^{\uparrow} - n_d^{\downarrow}$	symétrie niveau	E_l (eV)	loc	population
$Cr^{3+} - \square$	M	-1.10	2.93	B ₂	2.57	0.83	1
				E	2.37	0.86	2
				A ₁			0
				B ₁			0
	m	+1.52		B ₂			0
				E			0
				A ₁			0
				B ₁			0

Tableau V.13 : Niveaux liés obtenus pour le défaut associé atome de chrome-lacune d'oxygène avec la polarisation de spin . M et m représentent les états de spin majoritaires et minoritaires.

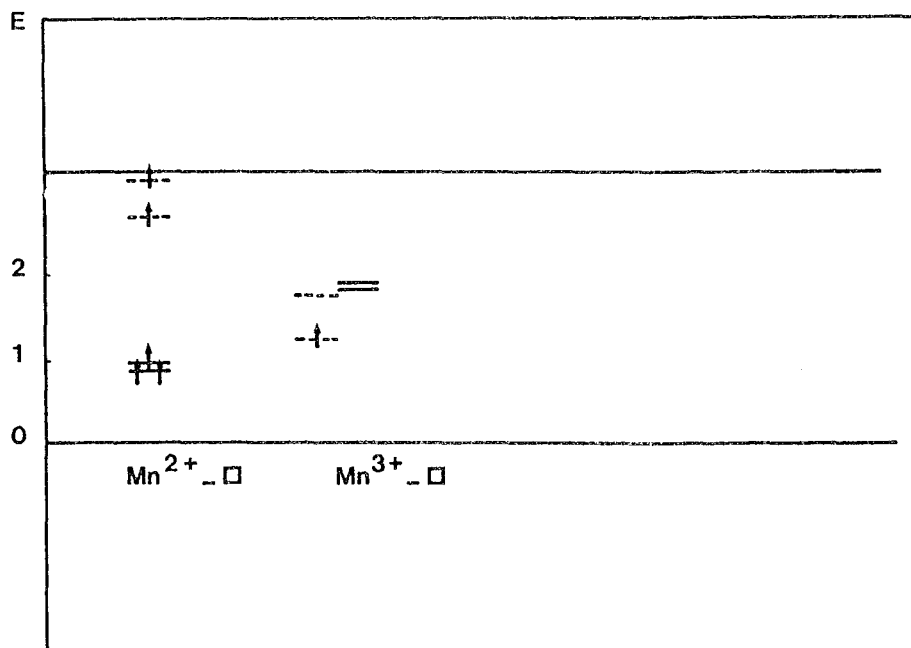


Figure V. 9 - : Positions des niveaux liés calculés pour le défaut associé impureté de manganèse-lacune d'oxygène.

état de charge		V_1 (eV)	$n_d^{\uparrow}-n_d^{\downarrow}$	Symétrie niveau	E^l (eV)	loc	popul.
$Mn^{3+} - \square$	M	- 5.00	3.68	B2			1
				E			2
				A1	1.26	0.53	1
				B1	1.77	0.52	0
	m	- 1.67		B2	1.92	0.83	
				E	1.82	0.85	
				A1			
				B1			
$Mn^{2+} - \square$	M	- 2.85	4.65	B2	0.98	0.72	1
				E	0.87	0.73	2
				A1	2.67	0.75	1
				B1	3.10	0.69	1
	m	+ 1.35		B2			
				E			
				A1			
				B1			

Tableau V.14 : Niveaux liés obtenus pour les états de charge du défaut associé atome de manganèse-lacune d'oxygène avec la polarisation de spin. M et m représentent les états de spin majoritaires et minoritaires.

le pic principal résulte de la superposition de plusieurs pics et une légère erreur sur la position de ces pics peut conduire à une forte variation de l'amplitude du pic résultant. La relaxation de l'atome de fer n'introduit pratiquement pas de changement dans le spectre d'absorption optique, puisque les niveaux d'énergie actifs ne sont pratiquement pas modifiés.

V. 5- Impureté de chrome associée à une lacune d'oxygène

Les résultats obtenus pour les niveaux d'énergie du chrome associé à une lacune d'oxygène sont présentés dans le tableau V.13 et à la figure V.8. Seuls les deux premiers niveaux majoritaires sont peuplés. Tous les autres niveaux sont vides et situés dans la bande de conduction. Aucun spectre optique expérimental n'ayant été assigné clairement à un tel défaut nous n'avons pas calculé de spectre optique pour $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_\text{O}$. Mais ce calcul est utilisé pour estimer l'énergie de liaison impureté de chrome-lacune d'oxygène dans le § V.9.

V. 6- Impureté de manganèse associée à une lacune d'oxygène

Les résultats obtenus pour les niveaux d'énergie du manganèse associé à une lacune d'oxygène sont présentés dans le tableau V.14 et à la figure V.9. Comme pour le manganèse isolé, la charge est prise égale à 5.23 e sur l'impureté. $\text{Mn}^{2+} - \text{V}_\text{O}$ est un défaut isoelectronique de $\text{Fe}^{3+} - \text{V}_\text{O}$. Il a été observé par RPE par Serway et al. [30] dans un état de spin élevé ($S=5/2$) correspondant à des niveaux majoritaires tous peuplés. Dans ce cas, les niveaux minoritaires vides sont des résonances (de largeur importante) situées haut dans la bande de conduction, et dont l'énergie n'est pas définie de façon précise. $\text{Mn}^{3+} - \text{V}_\text{O}$ est un défaut isoélectronique de $\text{Fe}^{4+} - \text{V}_\text{O}$. Il est également dans un état de spin élevé, observé par Serway et al [30] par RPE.

V. 7- Impureté de cobalt associée à une lacune d'oxygène

Les résultats obtenus pour les niveaux d'énergie du cobalt associé à une lacune d'oxygène sont présentés dans le tableau V.15 et à la figure V.10. Ces défauts ont été calculés dans les états de spin fort et de spin faible. Pour $\text{Co}^{4+} - \text{V}_\text{O}$ nous

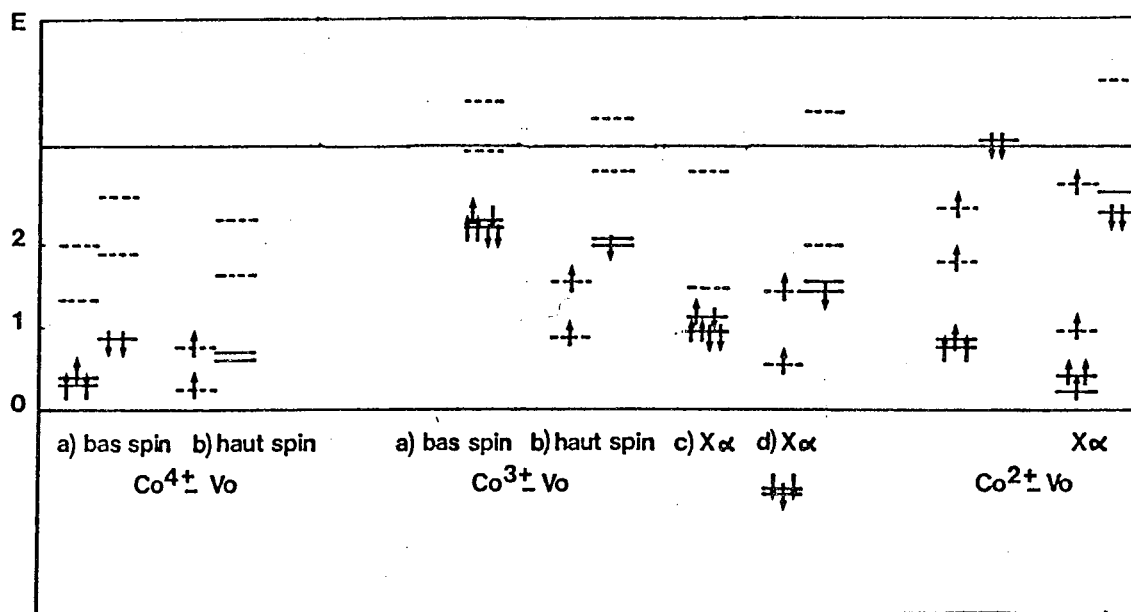


Figure V. 10 - : Positions des niveaux liés calculés pour le défaut associé impureté de cobalt-lacune d'oxygène, ainsi que les résultats du calcul $X\alpha$

état de charge		V_l (eV)	$n_d^\uparrow - n_d^\downarrow$	symétrie niveau	E_ℓ (eV)	loc	popul
Co ⁴⁺ - □ spin fort	M	-6.2	3.39	B ₂			1
				E			2
				A ₁	0.24	0.22	1
				B ₁	0.76	0.32	1
	m	-3.13		B ₂	0.69	0.68	0
				E	0.59	0.68	0
				A ₁	1.63	0.66	0
				B ₁	2.30	0.66	0
Co ⁴⁺ - □ spin faible	M	-3.6	0.94	B ₂	0.41	0.57	1
				E	0.31	0.55	2
				A ₁	1.34	0.60	0
				B ₁	2.01	0.61	0
	m	-2.73		B ₂	0.88	0.74	0
				E	0.88	0.75	2
				A ₁	1.91	0.70	0
				B ₁	2.57	0.69	0
Co ³⁺ - □ spin fort	M	-4.4	3.38	B ₂			1
				E			2
				A ₁	0.91	0.48	1
				B ₁	1.56	0.53	1
	m	-1.38		B ₂	2.08	0.86	0
				E	2.00	0.88	1
				A ₁	2.94	0.80	0
				B ₁	3.56	0.75	0
Co ³⁺ - □ spin faible				B ₂	2.30	0.87	2
				E	2.23	0.89	4
				A ₁	3.14	0.82	0
				B ₁	3.76	0.75	0
Co ²⁺ - □	M	-2.9	3.34	B ₂	0.85	0.72	1
				E	0.74	0.73	2
				A ₁	1.78	0.69	1
				B ₁	2.45	0.68	1
	m	0.1		B ₂	3.28	0.46	0
				E	3.27	0.57	2
				A ₁			0
				B ₁			0

Tableau V. 15 - Niveaux liés obtenus pour les états de charge du défaut associé atome de cobalt-lacune d'oxygène avec la polarisation de spin. M et m représentent les états de spin majoritaires et minoritaires.

avons étudié la stabilité, par la même méthode que pour le fer (IV. 3.1). Nous trouvons un état de spin faible stable, puisque pour l'état intermédiaire le niveau e_m se trouve 0.4 eV plus bas que le niveau b_1M . Ce résultat est contraire au résultat expérimental, où $Co^{4+} - V_O$ est observé dans un état de spin fort (Blazey Müller [33]). Cependant les niveaux majoritaires étant saturés, on se trouve dans un cas limite, où une légère variation de la constante de Stoner ξ peut inverser l'ordre des niveaux : pour $\xi = 1$ eV les niveaux considérés sont à la même énergie.

Pour $Co^{3+} - V_O$, on obtient pour l'état de spin faible ($S = 0$) des niveaux e et b_2 entièrement peuplés situés à environ 2.25 eV. Pour l'état de spin fort tous les niveaux majoritaires sont peuplés et proches de la saturation, et on peuple le niveau minoritaire e pour obtenir $Co^{3+} - V_O$, puis $Co^{2+} - V_O$.

Les niveaux d'énergie de ces deux derniers défauts ont été calculés par la méthode X_α (Michel - Calendini, Moretti [32]) pour les deux états de spin possibles, et sont présentés à la figure V.10. Pour les états de spin fort, les résultats sont assez similaires, quoique situés un peu plus bas en énergie dans la méthode X_α . Pour l'état sans polarisation de spin de $Co^{3+} - V_O$, les niveaux sont situés à une énergie d'environ 1.2 eV plus bas que dans notre calcul.

Nous avons aussi calculé le spectre d'absorption optique de $Co^{4+} - V_O$ (tableau V.16, figure V.11). Les résultats montrent deux pics distincts à 1.8 et 2.65 eV. Expérimentalement, Blazey et Weibel [31] signalent une forte absorption entre 2 eV et l'absorption intrinsèque du cristal. Cela indiquerait que les niveaux calculés se situent un peu trop bas en énergie, le niveau calculé à 2.65 eV étant en fait caché par l'absorption intrinsèque.

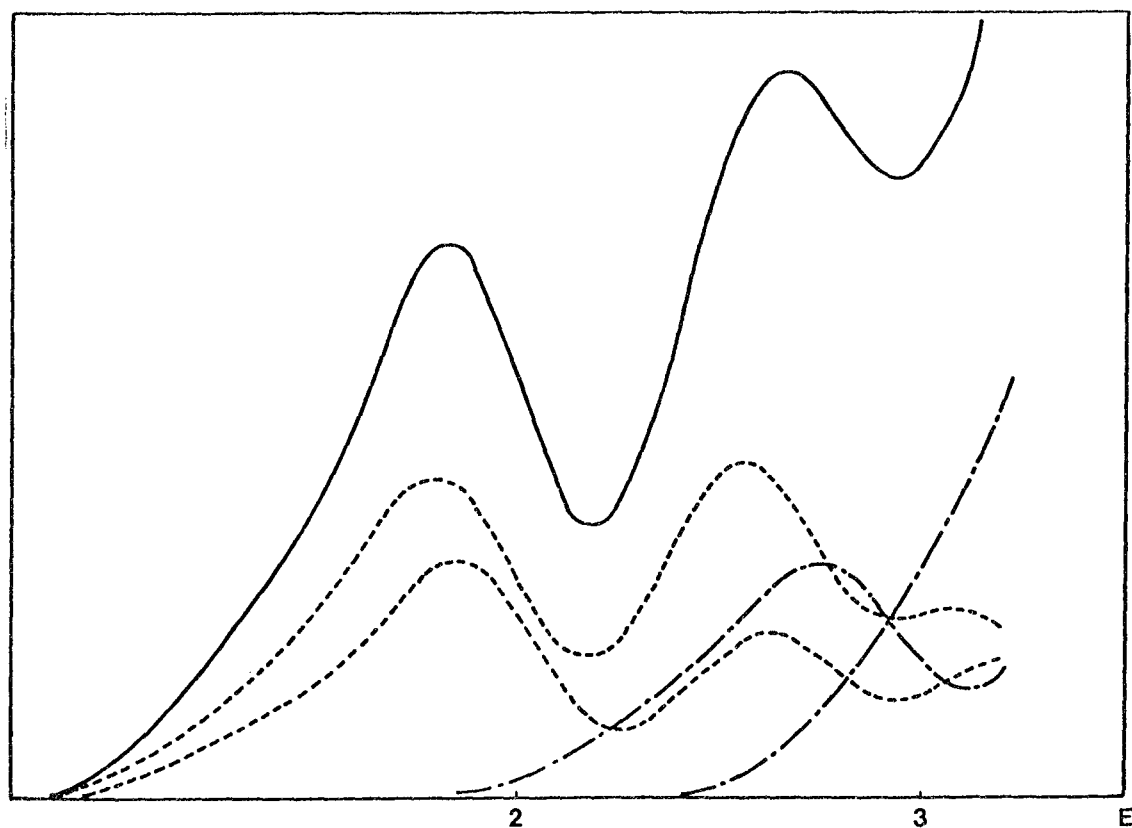


Figure V. 11 - : Spectre d'absorption optique calculé pour $\text{Co}^{4+} - \text{Vo}$: la courbe en trait plein représente le spectre total obtenu par somme des contributions des transitions aux niveaux e et b_2 (---) et celles des transitions aux niveaux a_1 et b_1 (- · - ·).

Etat actif	V_1 (eV)	E_ℓ (eV)	loc	p_i
B_2 m	-2.54	1.13	0.76	1
E m	-2.51	1.05	0.78	2
A_1 m	-2.59	2.01	0.72	1
B_1 m	-2.60	2.66	0.70	1

Tableau V.16 : Etats de transition pour la caractérisation des transitions optiques de $\text{Co}^{4+} - \square$: on donne les états actifs, avec le potentiel correspondant sur l'impureté V_1 , la valeur de l'énergie et la localisation de ces états, ainsi que p_i , le nombre d'états équivalents vides.

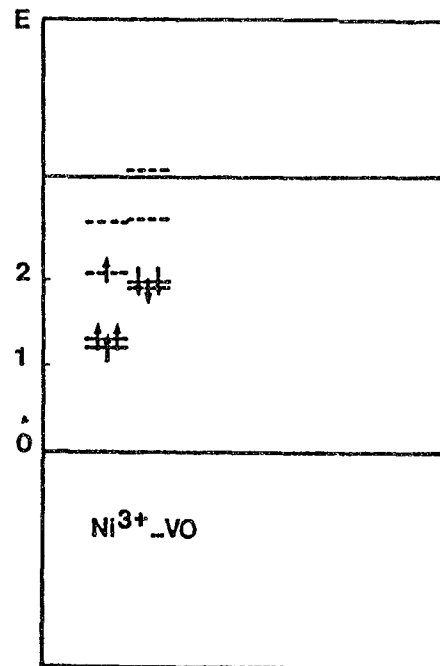


Figure V. 12 - : Positions des niveaux liés pour le défaut associé impureté de nickel-lacune d'oxygène.

Etat de charge		V_1 (eV)	$n_d^{\uparrow} - n_d^{\downarrow}$	symétrie niveau	E_f (eV)	loc	population
$Ni^{3+}_{-\square}$	M	-2.25	0.88	B ₂	1.31	0.80	1
				E	1.22	0.82	2
				A ₁	2.08	0.75	1
				B ₁	2.67	0.72	0
	m	-1.45		B ₂	1.98	0.86	1
				E	1.90	0.88	2
				A ₁	2.70	0.81	0
				B ₁	3.27	0.77	0

Tableau V.17 : Niveaux liés obtenus pour les états de charge du défaut associé atome de nickel-lacune d'oxygène avec la polarisation de spin. M et m représentent les états de spin majoritaires et minoritaires.

V. 8- Impureté de nickel associée à une lacune d'oxygène

Les résultats concernant les niveaux de l'impureté de nickel associée à une lacune d'oxygène sont donnés dans le tableau V. 17 et à la figure V.12. Pour le $\text{Ni}^{3+} - \text{V}_\text{O}$, le niveau occupé par un électron de spin non apparié est le niveau a_1 majoritaire (orbitale $3z^2 - r^2$).

Ce niveau a été observé par Müller et al [49]. C'est un état stable à température ambiante où l'électron de spin non apparié est bien localisé dans une orbitale $3z^2 - r^2$ dirigée vers la lacune. Un second spectre axial, produit par excitation optique, a été observé par les mêmes auteurs. Sur la base des résultats de RPE, ce spectre correspond à un nickel entouré de six voisins chargés (d'après la valeur de g) mais à une coordinence de cinq atomes d'oxygène (d'après la valeur de l'angle de rotation des octaèdres). Müller et al l'attribuent donc à un défaut $\text{Ni}^{3+} - \text{V}_\text{O} + (2e^-)$ où la lacune a capturé deux électrons, largement localisés sur le titane premier voisin, plutôt qu'à un défaut $\text{Ni}^{1+} - \text{V}_\text{O}$. Nous avons effectué le calcul pour cette dernière configuration, obtenue en ajoutant un électron supplémentaire sur le niveau $a_1 \downarrow (3z^2 - r^2)$ et un électron sur le niveau $b_1 \uparrow (x^2 - y^2)$. Le calcul conduit à un état instable, la condition de neutralité de charge repoussant les derniers niveaux occupés très haut dans la bande de conduction. L'interprétation de Müller et al paraît donc la plus vraisemblable, mais nous n'avons pas calculé les niveaux correspondants au défaut plus complexe $\text{Ni}^{3+} - \text{V}_\text{O} + (2e^-)$.

Il existe des résultats d'absorption optique pour $\text{Ni}^{3+} - \text{V}_\text{O}$, obtenus par Koidl et al [35], mais ils conduisent à des mécanismes de transfert des électrons dans la bande de conduction, comme pour le nickel isolé. Ils ne peuvent donc pas être obtenus à partir de notre calcul de spectre d'absorption, qui ne concerne que les transitions à partir de la bande de valence sur les niveaux d'impureté.

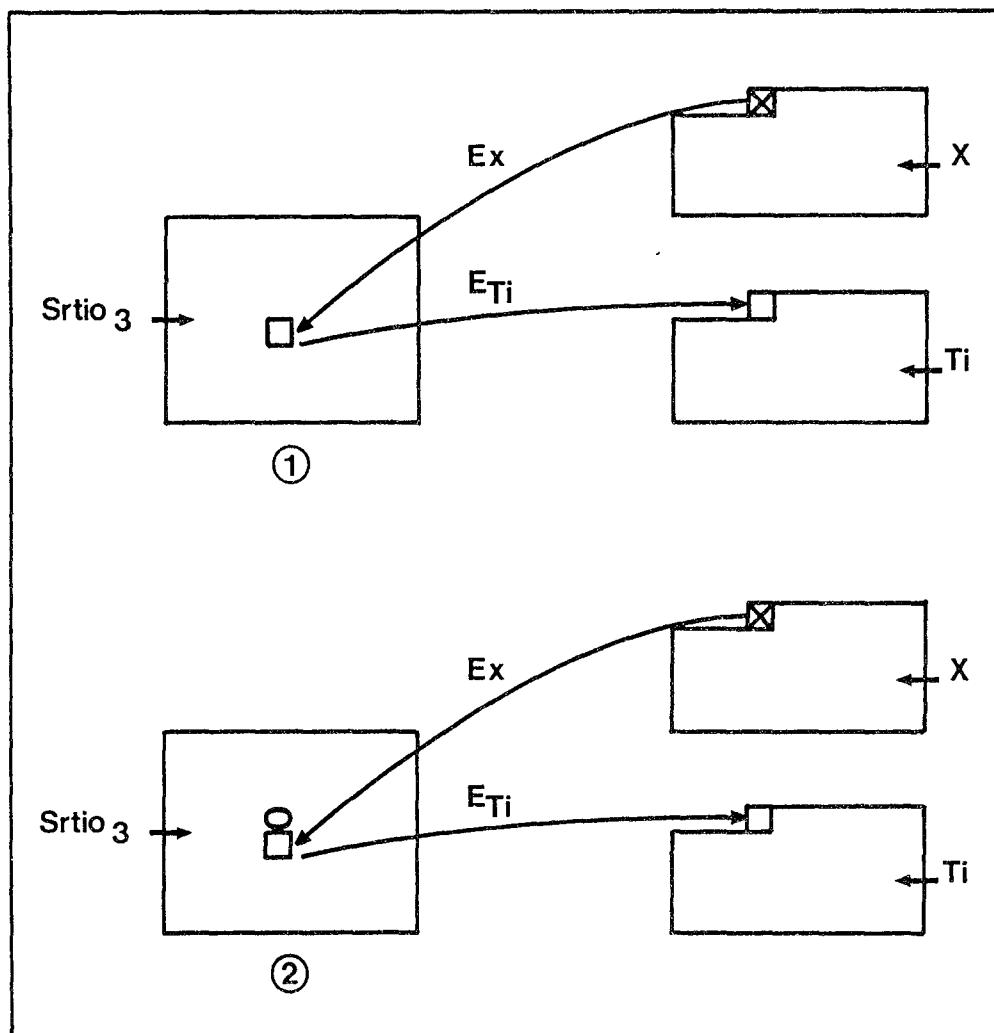


Figure V. 13 - : Schématisation du calcul de l'énergie de liaison E_l entre l'atome de transition X et la lacune d'oxygène.

$$E_l = (\Delta E_C^{lac} + E_X - E_{Ti}) - (\Delta E_C + E_X - E_{Ti})$$

V. 9- Calcul des énergies de liaison atome de transition-lacune d'oxygène

Le calcul de l'énergie totale de mise en solution d'une impureté dans un cristal est un problème difficile, qui mène bien au-delà de notre description en liaisons fortes.

Cependant, il nous a paru intéressant d'estimer l'énergie de liaison à courte distance pour le défaut associé atome de métal de transition-lacune d'oxygène. Ce calcul est facilité par le fait qu'un certain nombre de termes (difficiles à évaluer) de l'énergie de mise en solution d'une impureté disparaissent dans le calcul de l'énergie de liaison.

L'énergie de liaison peut en effet s'écrire comme la différence entre l'énergie de mise en solution de l'impureté X dans le cristal parfait (Figure V.13 (1)) et l'énergie de mise en solution de l'impureté en premier voisin d'une lacune d'oxygène (figure V.13 (2)). Les énergies de sublimation E_X et E_{Ti} s'éliminent.

Pour calculer ΔE_C^{lac} et ΔE_C , nous n'avons considéré que la contribution à courte distance à ces variations d'énergie:

$$\Delta E_C = \int_{E_{occ}} E n_X(E) dE - \int_{E_{occ}} E n_{Ti}(E) dE$$

$$\Delta E_C^{lac} = \int_{E_{occ}} E n_X^{lac}(E) dE - \int_{E_{occ}} E n_{Ti}^{lac}(E) dE$$

où $n_X(E)$, $n_{Ti}(E)$ sont les densités d'états partielles sur l'impureté X et l'atome de titane dans le cristal et

$n_X^{lac}(E)$, $n_{Ti}^{lac}(E)$ les quantités analogues pour des atomes voisins d'une lacune d'oxygène. La sommation est étendue à la bande de valence et aux états occupés des impuretés. Les intégrales du type

$$I = \int_{E_{occ}} E n(E) dE$$

se calculent facilement à partir de la mé-

	Majoritaires	Minoritaires	E_{ℓ} eV
Cr^{3+}	3 t_{2g} 0 e_g	0 t_{2g} 0 e_g	- 0.45
Mn^{2+}	3 t_{2g} 2 e_g	0 t_{2g} 0 e_g	- 0.50
Fe^{3+}	3 t_{2g} 2 e_g	0 t_{2g} 0 e_g	- 1.06
Fe^{4+}	3 t_{2g} 1 e_g	0 t_{2g} 0 e_g	- 1.14
Co^{4+}	3 t_{2g} 2 e_g	0 t_{2g} 0 e_g	- 0.98
Co^{4+}	3 t_{2g} 0 e_g	2 t_{2g} 0 e_g	- 1.17
Ni^{3+}	3 t_{2g} 1 e_g	3 t_{2g} 0 e_g	- 1.02

Tableau V.18 : Calcul des énergies de liaison des atomes d'impurétés dans différents états de charge avec la lacune d'oxygène voisine.

thode de Gordon : où les $n(E)$ apparaissent comme une somme de pics δ :

$$I = \sum_{\alpha} \int_{E_{OCC}} \sum_i \epsilon_i^{\alpha} |a_i^{\alpha}|^2 \delta(E - \epsilon_i^{\alpha}) dE$$

$$I = \sum_{\alpha} \sum_{i_{OCC}} \epsilon_i^{\alpha} |a_i^{\alpha}|^2$$

la sommation sur α représente la sommation sur les différentes orbitales de l'atome X (ou de l'atome de titane).

Pour que le résultat soit indépendant de l'origine des énergies dans l'évaluation de I , il faut maintenir une charge fixe sur le titane (1.58e) et sur le métal de transition ((1.58 + ΔZ)e). Ceci correspond à notre procédure de self-consistance sur l'impureté de transition. Sur le titane voisin d'une lacune d'oxygène (charge 1.49e), il faut ajouter un potentiel $V = -0.23$ eV pour retrouver la charge de 1.58 e sur l'ion Ti.

D'autre part, les contributions dues aux potentiels de self-consistance sont comptées deux fois dans I . Il faut donc soustraire à chaque I la contribution de self-consistance

$$\Delta I = V_M n_{\uparrow} + V_M n_{\downarrow}$$

Notons que dans notre méthode, V_M et V_m incluent non seulement la self-consistance électronique (redistribution des électrons liés à la présence du défaut) mais aussi la perturbation "nue" due à l'impureté (potentiel de perturbation dû à la différence entre le coeur de l'ion d'impureté et celui du titane). Ce terme n'est pas compté deux fois et ne doit pas être soustrait. Toutefois, il intervient de la même façon dans les ΔI relatifs à ΔE_C et les ΔI relatifs à ΔE_C^{lac} et s'élimine dans le calcul de E_{ϕ} .

Les valeurs obtenues pour les énergies de liaison des défauts associés (E_{ϕ}) sont données dans le tableau V.18. On peut remarquer qu'il y a deux types de résultats: pour le chrome et le manganèse, l'énergie de liaison lacune-impureté est de l'ordre de 0.5 eV, par contre, pour les autres éléments de la série, elle passe brusquement à plus d'un électronVolt.

Ce résultat peut être comparé à l'estimation expérimentale de 0.7 eV pour l'énergie de liaison lacune d'oxygène-manganèse obtenue par Blazey et al [50] à partir de la réduction progressive de $\text{SrTiO}_3 : \text{Mn}$ suivie par RPE. D'autre part si l'association $\text{Mn}^{2+} - \text{V}_\text{O}$ est expérimentalement réversible en fonction de la température et du degré de réduction, ce n'est pas le cas pour $\text{Fe}^{3+} - \text{V}_\text{O}$ et $\text{Co}^{4+} - \text{V}_\text{O}$, où l'association se produit même pour des échantillons oxydés. La valeur de l'énergie de liaison que nous avons calculée dans ces deux cas est le double de celle correspondant au manganèse. Bien que notre calcul soit assez sommaire, une forte augmentation de l'énergie de liaison en fin de série peut expliquer la différence de comportement entre le manganèse d'une part et le fer et le cobalt de l'autre dans leur association avec l'oxygène.

Enfin, il faut noter que notre calcul, qui néglige l'interaction coulombienne entre la charge de la lacune et l'impureté de transition, conduit à des énergies d'interaction à courte distance de l'ordre de 0.5 à 1 eV suivant les cas. Ceci peut expliquer l'existence de complexes $\text{Fe}^{4+}\text{V}_\text{O}$ ou $\text{Co}^{4+} - \text{V}_\text{O}$, que la compensation de charge souvent invoquée pour expliquer la formation de paire ne permet pas de comprendre, puisque le fer et le cobalt ont alors la même valence que Ti^{4+} . A ce propos, on peut aussi noter que le modèle de superposition utilisé par Müller [47] pour interpréter les résultats de RPE sur les paires impureté-lacune d'oxygène en terme de déplacement des atomes autour de la lacune donne les mêmes résultats pour $\text{Fe}^{4+} - \text{V}_\text{O}$ et $\text{Fe}^{3+} - \text{V}_\text{O}$. La conclusion est que l'interaction de Coulomb ne joue pas un rôle important pour ces centres et que les effets à courte distance dominent.

VI. ETUDE DE LA SURFACE (001) de SrTiO₃

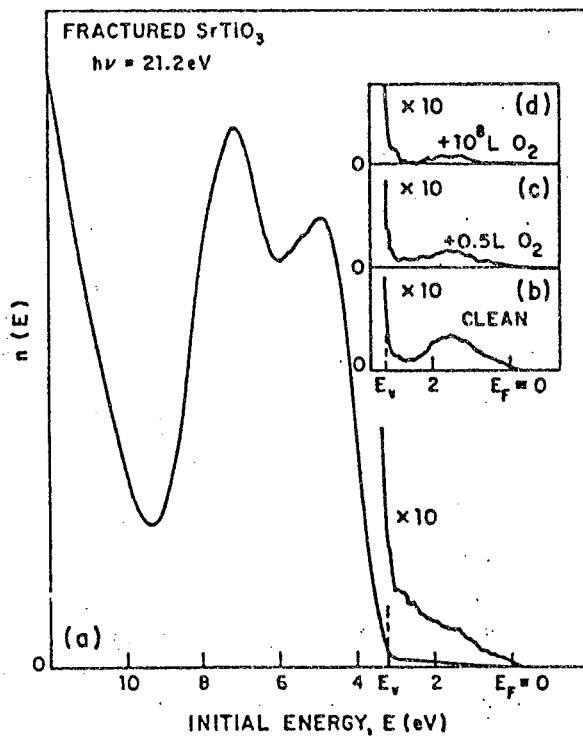
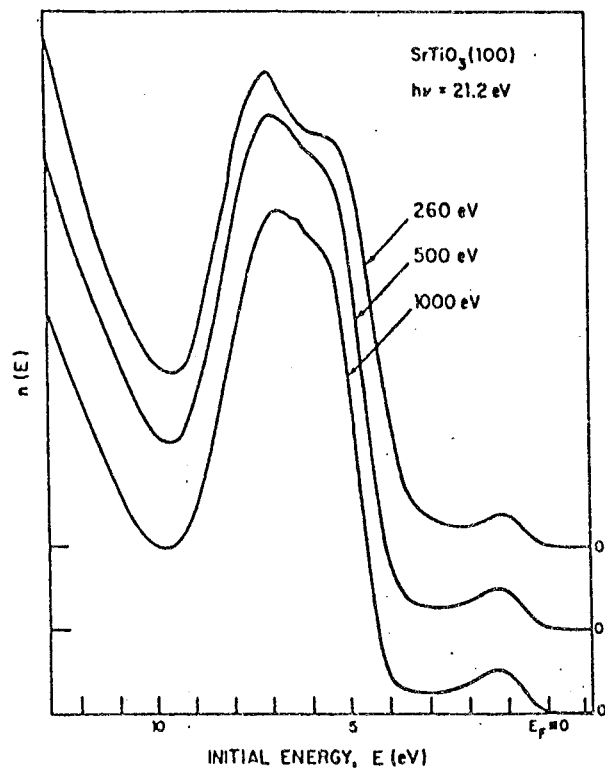


Figure VI. 1 - : Résultats expérimentaux de Henrich et al, obtenus par photoémission à l'ultraviolet mettant en évidence, en haut, le pic à 2.2 - 2.3 eV et en bas le pic à 1.7 - 1.8 eV.

VI.1 - Introduction

Dans ce chapitre, la méthode présentée en II est appliquée à l'étude de la surface (001) et celle de certains défauts superficiels. L'intérêt de cette étude est lié aux observations expérimentales menées par photoémission en rayonnement ultraviolet, qui donnent des renseignements directs sur la structure électronique au voisinage de la surface (Henrich et al [51] et Cord et Courth [52]). Les surfaces clivées sous vide produisent une faible photoémission dans le gap de la structure de bande en volume, avec un maximum à 1.7-1.8 eV au-dessus du sommet de la bande de valence (figure VI.1). Quand on produit des défauts superficiels par bombardement d'ions argon, une bande plus prononcée apparaît dans le gap avec un maximum à environ 2.2-2.5 eV au-dessus de la bande de valence. L'exposition à l'oxygène supprime les états de surface observés dans le gap, sur les deux types de surfaces (clivées sous vide, bombardées par argon) montrant que le manque d'atomes d'oxygène est responsable des états observés dans le gap.

Nous avons étudié la surface parfaite (001), la lacune d'oxygène sur cette surface et deux atomes de titane piégés : l'un au centre d'une cellule superficielle TiO_2 et l'autre à un site situé sur une marche entre deux demi-surfaces planes de TiO_2 . Les résultats sont présentés et comparés aux autres calculs existants en VI.3. Nous présentons les éléments de la méthode de calcul spécifiques à cette étude en VI.2.

VI.2 - Méthode de calcul

Pour calculer les états de surface, nous utilisons également la méthode des fonctions de Green présentée en II.2.2. Nous étudions la densité d'états partielle sur chaque type d'atome présent sur une surface (001). La méthode de récursion, qui n'utilise ni la triple périodicité ni le théorème de Bloch, permet le calcul

Type d'atome	Charge e
O s	5.70
Ti (00 $\bar{1}$)	1.61
O (00 $\bar{1}$)	5.48

Tableau VI.1-: Charge électronique portée par un atome d'oxygène superficiel d'une surface de type SrO et par les atomes de titane et d'oxygène situés dans le plan (00 $\bar{1}$) immédiatement voisin de la surface.

Orbitale	modification de champ cristallin	valeur (eV)
xy	0	0
yz	$-\Delta t_{2g}/4$	- 0.125
zx	$-\Delta t_{2g}/4$	- 0.125
$3z^2-r^2$	$-\Delta e_g/3$	- 0.90
x^2-y^2	0	0

Tableau VI.2-: Modification des termes de champ cristallin pour un atome de titane superficiel (par rapport au titane en volume)

Type d'atome	Charge e
Ti s	1.48
O s	5.43
O (00 $\bar{1}$)	5.41

Tableau VI.3-: Charge électronique portée par les atomes de titane et d'oxygène superficiels d'une surface de type TiO₂ et, par l'atome d'oxygène situé dans le plan (00 $\bar{1}$) immédiatement voisin de la surface.

de ces densités d'états partielles. Elles sont obtenues par la méthode de Gordon (II.2.2). Celle-ci permet d'accéder simplement à l'énergie des niveaux localisés qui peuvent se trouver dans le gap et à leur localisation à partir des valeurs de l'énergie et des poids associés aux pôles correspondants dans la représentation en fonctions δ des densités d'états partielles. En intégrant les densités locales sur les états occupés, c'est-à-dire jusqu'au bas de la bande de conduction (où se trouve l'énergie de Fermi, comme le montrent les résultats de photoémission), on peut aussi obtenir les charges électroniques portées par chaque atome considéré. On peut alors les comparer aux charges portées par les atomes du cristal parfait. On utilise ensuite une forme approchée de self-consistance. Un potentiel diagonal est ajouté sur l'atome le plus perturbé et sa valeur est choisie pour obtenir une charge totale sur les atomes perturbés correspondant à celle du cristal parfait. Ce choix correspond à un écrantage total à courte distance, comme dans le cas des défauts isolés ou associés.

VI.3 Résultats et discussion

VI.3.1- Surfaces parfaites (001)

Il y a deux types de surfaces (001), l'une construite à partir d'atomes de strontium et d'oxygène (avec une maille SrO) et l'autre à partir d'atomes de titane et d'oxygène (avec une maille TiO_2).

Dans le cas d'une surface de type (SrO), on ne trouve pas de niveau localisé dans le gap. Mais la charge portée par les atomes proches de la surface est différente de celle du volume, qui est de 1.58 e sur le titane et de 5.47 e sur l'oxygène, comme on peut le voir sur le tableau VI.1.

Pour 1 maille constituée d'un atome d'oxygène en surface et d'1 atome de titane et 2 d'oxygène dans le plan situé juste en dessous de la surface, ceci correspond à 0,24 e en excès par rapport à la valeur trouvée en volume.

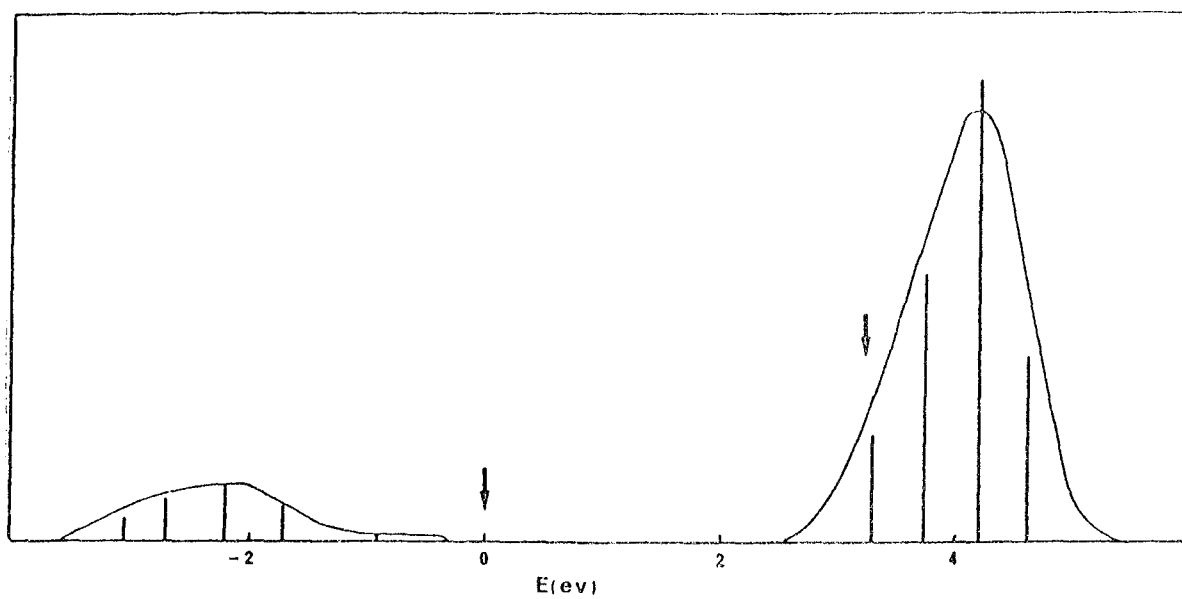


Figure VI. 2 - : Densité d'états partielle pour l'orbitale dz_x d'un atome de titane sur une surface parfaite.

Dans le cas d'une surface de type (TiO_2) , le calcul est mené en tenant compte de la modification de l'effet de champ cristallin autour de l'atome de titane superficiel. Ces corrections de champ cristallin sont calculées à partir des formules données en III.2.4. Ce sont des fractions simples des valeurs trouvées pour le titane en volume. Nous avons utilisé $\Delta e_g = 2.7 \text{ eV}$ et $\Delta t_{2g} = 0.5 \text{ eV}$, ce qui conduit à $E_{d\sigma} - E_{d\pi} = 2.2 \text{ eV}$ obtenu directement à partir du paramétrage. Ces corrections sont données dans le tableau VI.2. On n'observe pas de niveau localisé dans le gap, mais seulement une résonance au bas de la bande de conduction, comme le montre la figure VI.2 sur la densité d'états partielle pour l'orbitale z_x . Pour une maille constituée d'un titane et de deux oxygènes dans le plan de surface et d'un oxygène au-dessous, la charge totale portée est plus faible que dans le volume de $0.25 e^-$. On peut remarquer que la création d'une paire de surfaces $(\text{TiO}_2 + \text{SrO})$ laisse tout le cristal neutre, à la précision du calcul près.

Dans les deux cas un faible potentiel de self-consistance sur l'atome de surface restaure les charges portées en volume par les deux types d'atomes. Un potentiel attractif de $+ 0.05 \text{ eV}$ sur les atomes de titane en surface est suffisant pour retrouver les mêmes charges qu'en volume. Des niveaux faiblement localisés (0.2 sur les atomes de titane en surface) apparaissent juste en dessous de la bande de conduction dans la symétrie yz , xz , mais aucun niveau profond dans le gap ne résulte de cette self-consistance. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux [51,52]. Une conclusion similaire a été obtenue dans le calcul de Wolfram et Ellialtioglu [53], basé sur une surcompensation de la modification en surface du potentiel de Madelung du cation par la variation de l'énergie de répulsion de Coulomb entre électrons d en surface. Notre calcul se base sur l'hypothèse d'un écrantage à courte distance des perturbations superficielles. Il est indépendant de la valeur

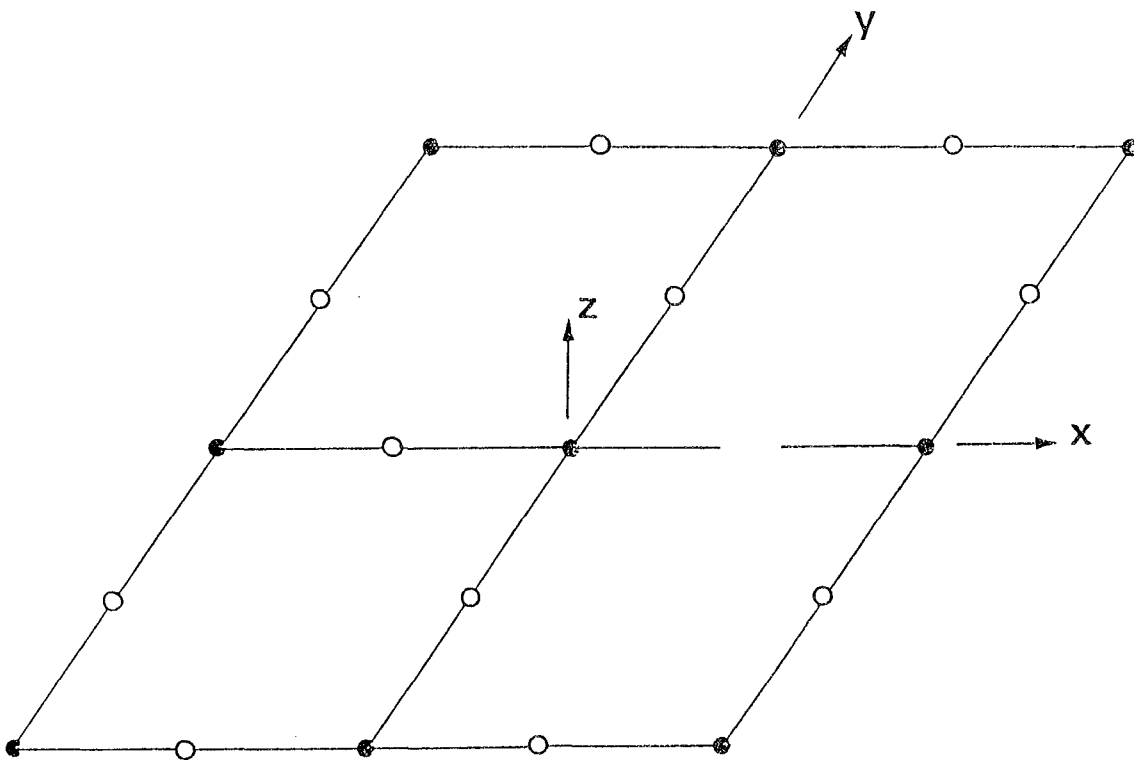


Figure VI. 3, - : Représentation d'une lacune d'oxygène sur une surface de type TiO_2 . (les atomes de titane sont représentés par des points noirs et les atomes d'oxygène par des points blancs).

précise des interactions de Coulomb entre électrons d, et suppose seulement que celles-ci sont suffisamment fortes.

VI.3.2 - Lacune d'oxygène superficielle

Pour créer une lacune d'oxygène sur une surface TiO_2 , on enlève l'atome d'oxygène situé en (100) sur cette surface, comme le montre la figure VI.3. Les termes de champ cristallin sur les deux titanes voisins sont modifiés comme l'indique le tableau VI.4. De plus, des interactions $I_{dd\delta}$, $I_{dd\pi}$ et $I_{dd\sigma}$ entre ces deux atomes de titane sont introduites, comme dans le cas de la lacune en volume (voir V.2).

Un seul niveau apparaît dans le gap, juste au dessous de la bande de conduction, (figure VI.4). Ce niveau est occupé, étant donné que le niveau de Fermi est au bas de la bande de conduction. Il est fortement localisé sur les deux atomes de titane, comme l'indique le tableau VI.5. La charge électronique totale portée par ces deux atomes et leurs huit voisins oxygène est de 46.93 e et doit être comparée à la charge électronique des mêmes atomes sans la lacune (46.36 e), plus la charge portée par l'atome d'oxygène qui a été enlevé pour créer la lacune (1.43 e). Cela donne un total de 47.79 e , montrant un déficit de charge autour de la lacune. Néanmoins, il suffit d'ajouter un petit potentiel diagonal sur les deux titanes premiers voisins pour extraire d'autres états juste en dessous de la bande de conduction et retrouver la charge électronique de la surface parfaite; On ne peut donc associer aucun niveau profond à la lacune d'oxygène, même avec un tel potentiel de self-consistance.

Nous avons alors considéré qu'il pouvait y avoir une relaxation des deux titanes l'un vers l'autre. Comme dans les calculs précédents, nous avons utilisé une loi en d^{-5} pour la variation avec la distance d des interactions entre ions Ti, et $d^{-7/2}$ pour la variation des interactions avec leurs

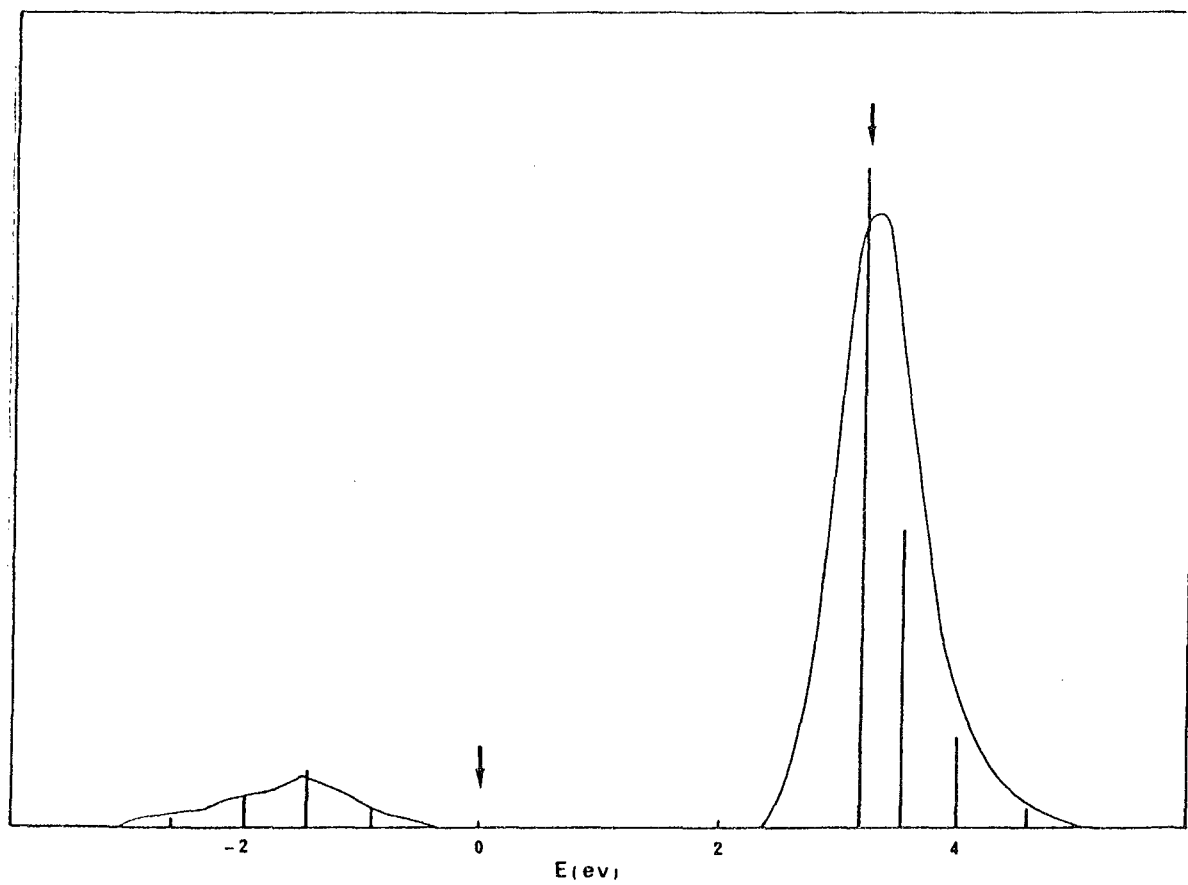


Figure VI. 4 - : Densité d'états partielle pour l'orbitale d_{zx} des atomes de titane situés en surface et premiers voisins de la lacune d'oxygène.

Orbitale	modification de champ cristallin	valeur(eV)
xy	$-\Delta t_{2g}/4$	- 0.125
yz	0	0
zx	$-\Delta t_{2g}/4$	- 0.125
3 z ² -r ²	$-\Delta e_g/12$	- 0.225
x ² -y ²	$-\Delta e_g/4$	- 0.675

Tableau VI.4 : Modification de l'effet du champ cristallin dû à la lacune sur les orbitales des atomes de titane premiers voisins en surface. (par rapport à un titane sur une surface parfaite)

Relaxation	E_{ℓ} (eV)	loc	charge sur Ti	Charge totale
0	3.19	0.55	1.91	46.93
20 %	2.98	0.86	1.96	47.62
30 %	2.72	0.88	3.06	50.20

Tableau VI.5 : Niveaux d'énergie dans le gap associés à l'orbitale xz des atomes de titane voisins de la lacune d'oxygène en surface. On a indiqué également la charge électronique portée par l'un de ces atomes, et la charge totale sur ces deux atomes de titane et leurs huit voisins oxygène.

premiers voisins oxygène. Si l'on suppose une décroissance de 20% de la distance entre atomes de titane, le niveau descend à moins de 3 eV et sa localisation augmente. La charge totale portée par les deux titanes et leurs huit voisins oxygène devient très proche de la valeur qu'elle prend s'il n'y a pas de lacune. Si l'on augmente la relaxation jusqu'à 30 % de la distance entre atomes de titane, d'autres niveaux apparaissent juste en dessous de la bande de conduction, et la charge totale sur les atomes perturbés augmente. Il faut alors introduire un potentiel répulsif sur les deux atomes de titane pour retrouver la valeur de 47.79 e, ce qui provoque une remontée du niveau localisé près du bas de la bande de conduction.

La conclusion principale que l'on peut tirer de ces études de relaxation, est que la distance Ti-Ti devrait être beaucoup plus petite que dans le titanate de strontium parfait pour obtenir des niveaux profonds dans le gap. Il ne semble donc pas possible d'obtenir les niveaux profonds observés (1.7 et 2.3 eV) par une relaxation raisonnable autour d'une lacune d'oxygène, d'autant plus que, pour de fortes relaxations, la self-consistance tend à faire remonter les niveaux. Ces conclusions sont en accord avec celles d'un calcul en liaisons fortes effectué dans le rutile TiO_2 pour des lacunes proches de la surface par Munnix et Schmeits [54]. Parmi les différents cas de lacunes d'oxygène étudiés par ces auteurs, il n'y en a qu'un qui puisse conduire à un niveau dans le gap: le retrait d'un oxygène entre deux voisins de titane, avec la plus courte distance Ti-Ti qui existe dans la structure de TiO_2 (2.89 Å). Cette distance est beaucoup plus petite que la distance Ti-Ti (3.905 Å) dans SrTiO_3 .

Les résultats que nous obtenons sont en désaccord avec ceux d'un calcul en X_α pour des lacunes d'oxygène à la surface de SrTiO_3 . (Tsukada et al 1980 [43]).

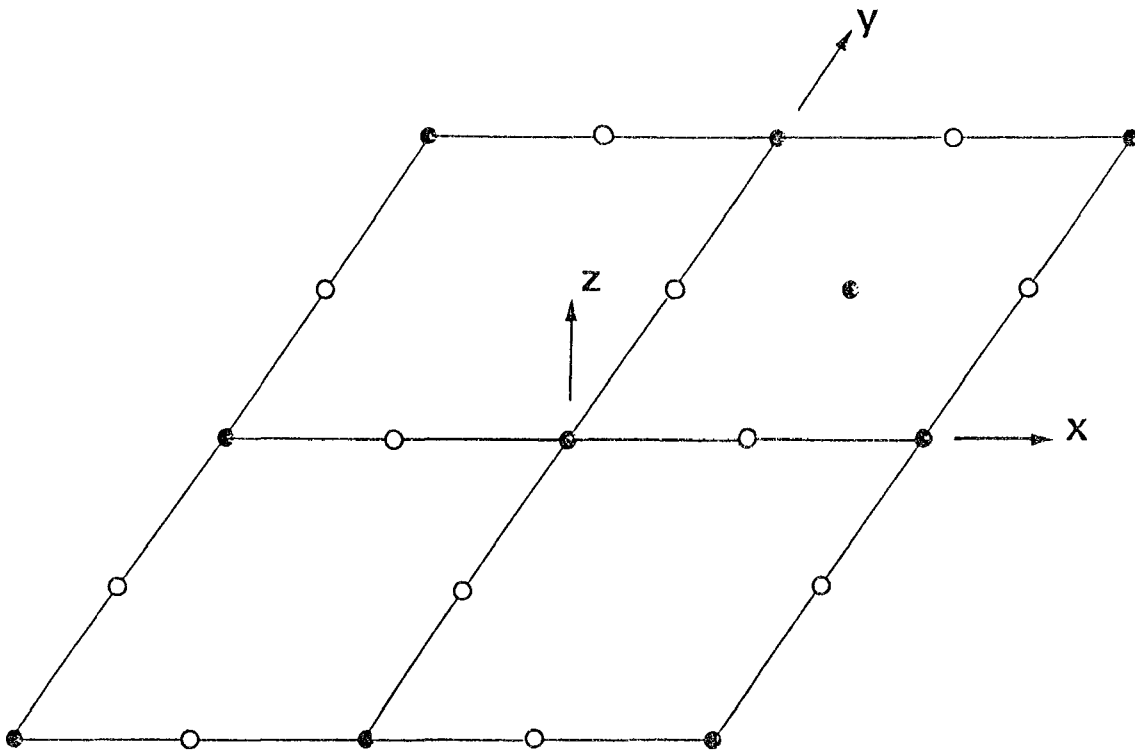


Figure VI. 5 - : Représentation de la position d'un atome de titane interstitiel sur une surface de type TiO_2 (les atomes de titane sont représentés par des points noirs et les atomes d'oxygène par des points blancs).

Dans ce travail, la lacune introduit un niveau profond à 1.2 eV, dû à un couplage des orbitales $3z^2-r^2$ des atomes de titane voisins de la lacune avec des états excités 4s et 4p, comme on l'a vu dans le cas de la lacune en volume (voir V.2). Ces états excités contribuent à des états de conduction de type électron-libre, qui devraient être moins sensibles à la présence de la lacune que les états d plus localisés qui se trouvent à une énergie plus basse. Cependant, dans le calcul X_α , ils apparaissent comme des niveaux atomiques 4s et 4p du titane du fait de la petite taille de l'amas considéré (deux atomes de titane et huit atomes d'oxygène). Ils ne semblent donc pas décrits correctement, ce qui conduit à mettre en doute les résultats du calcul X_α pour la lacune en surface, comme pour la lacune en volume (voir V.2).

VI.3.3 - Atome de titane adsorbé à la surface

Puisque les lacunes ne semblent pas produire de défauts profonds, nous avons cherché d'autres défauts qui pourraient en être l'origine. S'il y a un déficit en atomes d'oxygène à la surface, on peut s'attendre à y trouver des atomes de titane en excès, adsorbés sur des sites "anormaux" (pour la structure SrTiO_3). Dans un premier temps nous avons considéré un atome de titane ayant quatre voisins oxygène équivalents et quatre seconds voisins titane équivalents dans un plan de surface de type TiO_2 (figure VI.5). Les interactions de l'atome de titane adsorbé et de ses seconds voisins titane sont similaires à celles du cristal TiO de type NaCl. Les couplages en premiers voisins Ti-O sont pris identiques à ceux de SrTiO_3 et les couplages en seconds voisins Ti-Ti sont déduits de ceux de TiO (Mattheiss [21]) en supposant à nouveau une variation en d^{-5} pour ces paramètres.

$$\begin{aligned} \text{Ce qui donne : } I_{dd\sigma} &= -1.09 \text{ eV} \\ I_{dd\pi} &= 0.56 \text{ eV} \\ I_{dd\delta} &= 0.09 \text{ eV} \end{aligned}$$

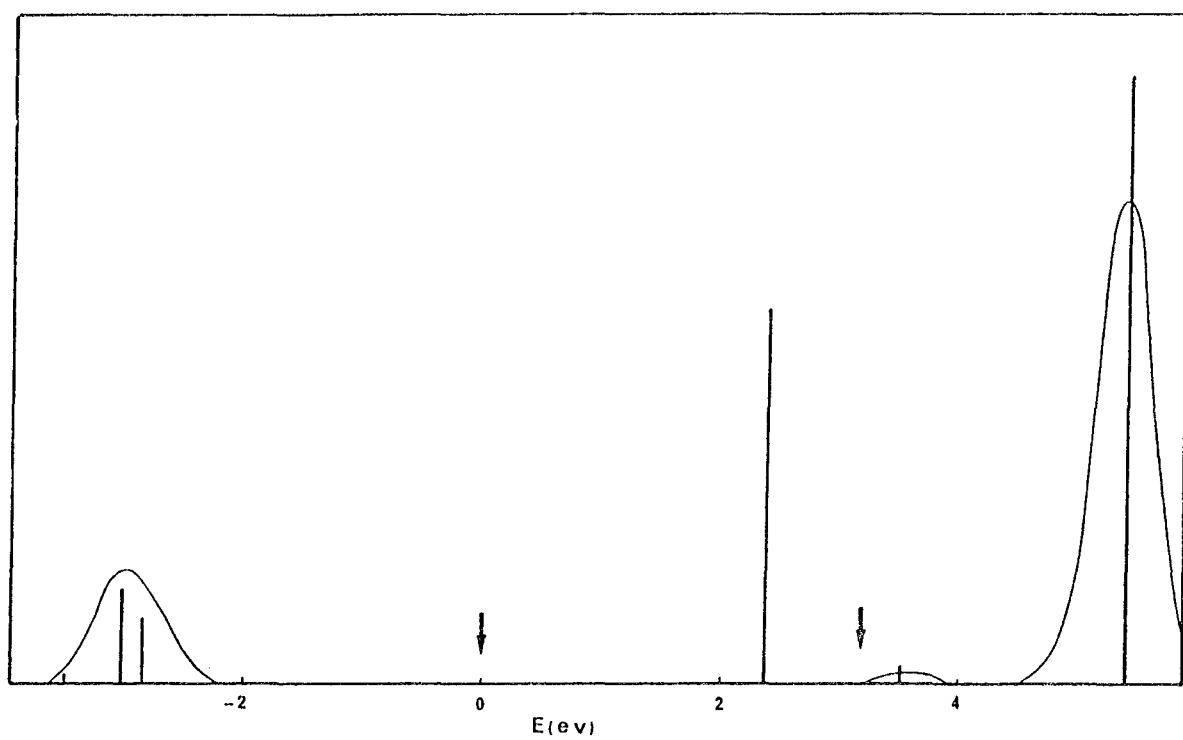


Figure VI. 6 - : Densité d'états partielle pour l'orbitale d_{zx} de l'atome de titane adsorbé.

Orbitale	Terme de champ cristallin	Valeur (eV)
xy	$E_d + t_{2g}$	3.2
yz	$E_d + t_{2g}/2$	2.95
zx	$E_d + t_{2g}/2$	2.95
$3z^2-r^2$	$E_d + e_g/3$	3.6
x^2-y^2	$E_d + e_g$	5.4

Tableau VI.6-: Terme de champ cristallin pour un titane supplémentaire en surface, placé au milieu d'une maille TiO_2 .

V	Orbitale	E_k (eV)	loc	charge sur Ti	charge totale
0	xy	2.48	0.30	3.31	31.19
	zx	3.05	0.32		
-0.125	xy	2.44	0.31	3.64	31.47
	zx	3.01	0.39		
-0.250	xy	2.40	0.32	3.98	35.09
	zx	2.96	0.45		

Tableau VI.7-: Niveaux d'énergie dans le gap associés au titane interstitiel superficiel. On donne la localisation sur cet atome ainsi que la charge totale de cet atome et la charge totale sur les cinq atomes de titane et les quatre atomes d'oxygène considérés.

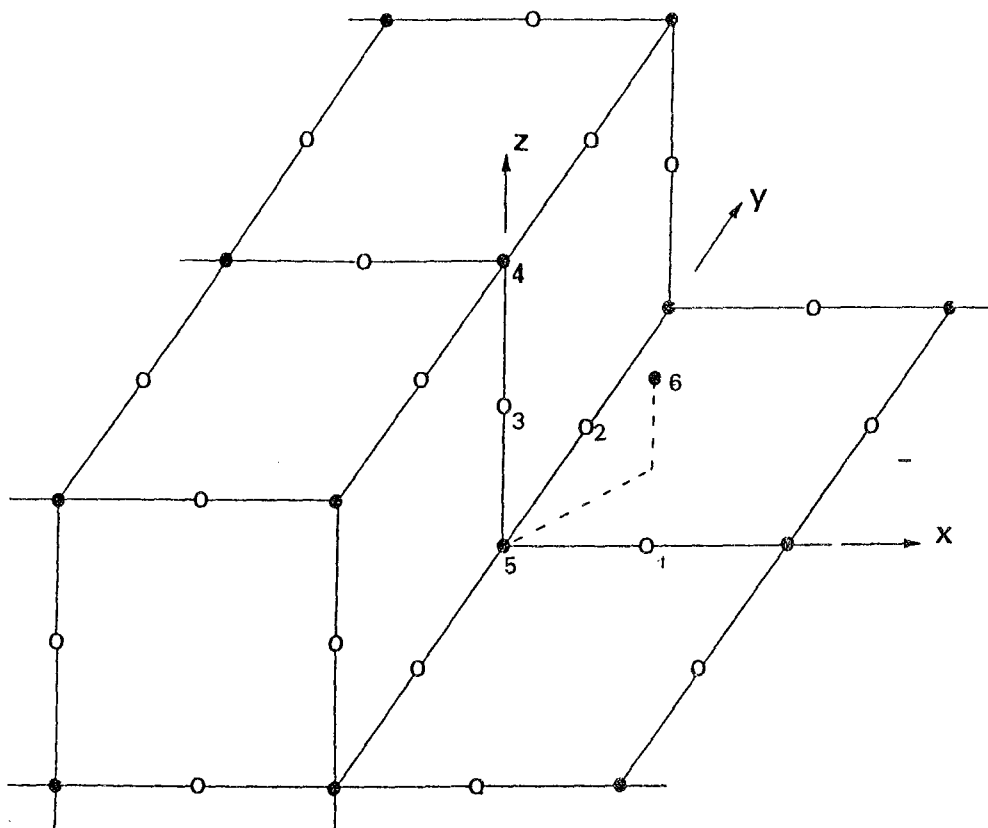


Figure VI. 7 - : Représentation d'une marche sur une surface de type TiO_2 , comportant un atome de titane adsorbé 6, symétrique du titane 5 par rapport au plan des trois atomes d'oxygène 1,2 et 3.

Les modifications de l'effet de champ cristallin sont données dans le tableau VI.6. Là encore les corrections de champ cristallin sont des fractions simples de celles obtenues pour le titanate de strontium en volume.

On trouve deux niveaux dans le gap, qui sont donnés dans le tableau VI.7., ainsi que les charges portées par l'atome de titane adsorbé et par l'ensemble des neuf atomes perturbés. Sur la figure VI.6, l'existence de ce niveau est mise en évidence pour la densité d'états partielle associée à l'orbitale z_x . La présence d'un niveau profond est reliée aux interactions métal-métal entre l'atome adsorbé et ses seconds voisins. La charge totale sur les neuf atomes est de 31.19 e et doit être comparée à 31.64 e (en incluant 4 électrons pour l'atome supplémentaire). Il manque donc 0.45 e près du défaut.

Si on ajoute un petit potentiel attractif de -0.125 eV sur l'atome adsorbé, on augmente la charge sur l'amas des neuf atomes, qui se rapproche de la valeur souhaitée de 31.64. Mais si on place un potentiel de -0.25 eV sur l'atome adsorbé, de nouveaux états apparaissent juste en dessous de la bande de conduction, et la charge totale augmente rapidement. On peut donc considérer qu'un faible potentiel est suffisant pour restaurer la charge de la surface parfaite. L'atome adsorbé considéré est donc associé à un niveau profond au voisinage de 2.4 eV.

VI.3.4 - Atome de titane adsorbé sur une marche

Nous avons considéré également un atome de titane adsorbé sur une marche située entre deux demi-plans de surface de type TiO_2 , comme le montre la figure VI.7. Un tel défaut a été suggéré par Henrich et al [51] pour interpréter les résultats de photoémission. Les interactions de cet atome de titane adsorbé avec les atomes de titane situés aux sites normaux du réseau sont similaires à celles des paires de titane existant dans Ti_2O_3 .

Considérons tout d'abord la marche seule : nous trouvons qu'elle n'introduit aucun défaut profond dans le gap. La charge électronique est supérieure sur l'atome de titane 5, situé au pied de la marche (1.68 e) que sur le titane 4 situé en (002). Les charges sur les atomes d'oxygène 1,2 et 3 ne sont que faiblement perturbées (5.45 e, 5.38 e et 5.47 e respectivement).

Après avoir ajouté le titane adsorbé 6 symétrique du titane 5 par rapport au plan des trois oxygènes 1,2, 3, nous calculons les couplages Ti5-Ti6 comme précédemment : nous utilisons les valeurs des interactions Ti-Ti données par Mattheiss [21] pour Ti0 et ensuite la loi en d^{-5} pour la variation avec la distance. Les paramètres obtenus sont:

$$\begin{aligned} I_{dd\sigma} &= -2.99 \text{ eV} \\ I_{dd\pi} &= 1.54 \text{ eV} \\ I_{dd\delta} &= -0.25 \text{ eV} \end{aligned}$$

Il est plus difficile d'obtenir les corrections de champ cristallin que dans les cas précédents car ce ne sont plus des fractions simples des valeurs correspondant au titane dans le cristal parfait. Nous les déterminons à partir des expressions données en III.2.4, en utilisant les valeurs données par Mattheiss pour les recouvrements $S\sigma$ et $S\pi$. Le calcul est d'abord effectué pour les orbitales d dans un système d'axes modifié (l'axe des Z étant pris le long de la direction qui joint l'atome 5 et l'atome 6.) Ce calcul est direct (mais long). Nous en déduisons ensuite les valeurs des termes de champ cristallin pour les orbitales d dans le système d'axes lié au cristal en utilisant les formules de transformation des harmoniques sphériques ($l=2$) dans une rotation des axes. Ces valeurs sont données dans le tableau VI.8. Dans le système d'axes lié au cristal, le champ cristallin introduit également des termes non diagonaux entre les différentes orbitales d,

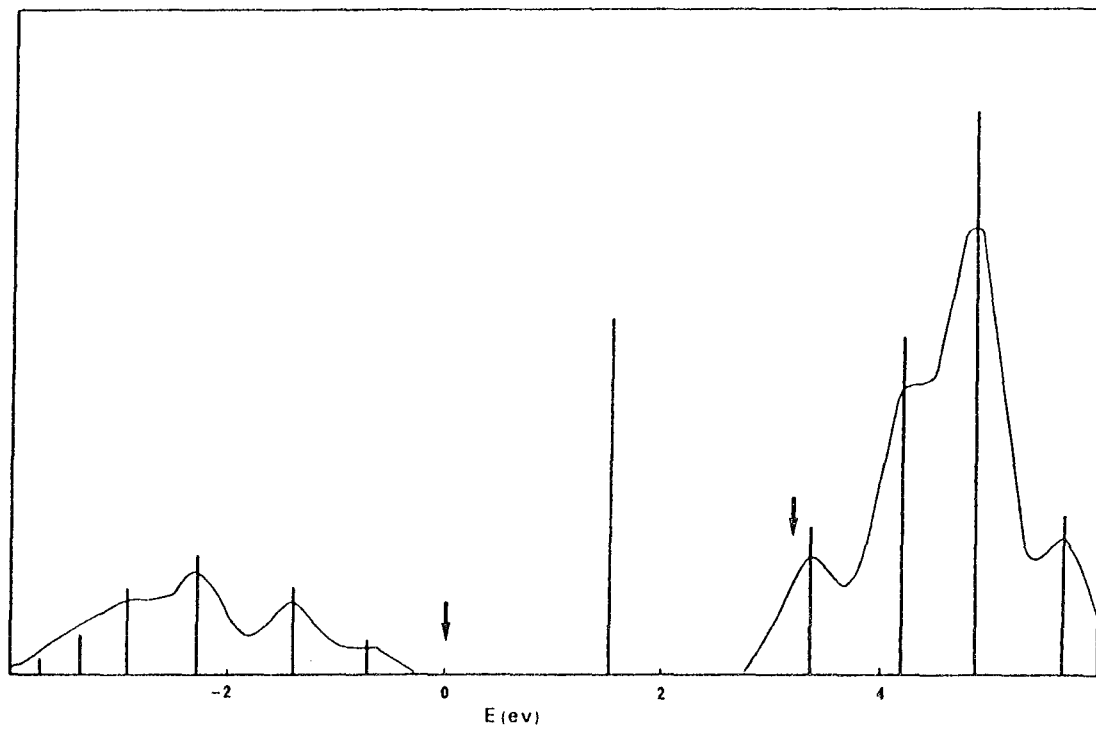


Figure VI. 8 - : Densité d'états partielles pour l'orbitale d_{zx} de l'atome de titane adsorbé sur la marche.

Orbitale	terme de champ cristallin (eV)
xy	2.7 + 0.48
yz	2.7 + 0.48
zx	2.7 + 0.50
3z ² -r ²	2.7 + 0.70
x ² -y ²	2.7 + 0.71

Tableau VI.8-: Terme de champ cristallin pour un titane supplémentaire adsorbé sur une marche.

Atome	V (eV)	E _l (eV)	loc	charge
Ti 6	0	1.55	0.16	2.41
Ti 5	0		0.15	2.37
Ti 6	- 0.70	1.26	0.18	4.22
Ti 5				2.25
Ti 6	- 0.50	1.78	0.24	3.06
Ti 5	+ 1.70			1.71
Ti 6	- 0.70	1.68	0.24	5.81
Ti 5	+ 1.50			1.40

Tableau VI.9-: Etude de la self-consistance autour de l'atome de titane 6, adsorbé sur la marche en surface.

mais ceux-ci sont très faibles ($<0.12\text{eV}$). Un niveau profond apparaît dans le gap à 1.55 eV avec une localisation de 0.16 sur chacune des trois orbitales xy, yz et zx du titane adsorbé 6 et 0.15 sur les mêmes orbitales du titane 5 . La charge totale sur le titane 6 , le titane 5 et les trois oxygènes est de 20.41 e , qui doit être comparée à 21.97 e (somme des charges sur le titane 5 et les oxygènes en l'absence du titane 6 et de 4e pour un atome de titane neutre). Sur la figure VI.8 est représentée la densité d'états pour l'orbitale zx , qui met en évidence ce niveau localisé.

En ajoutant un potentiel attractif de -0.7 eV sur le titane 6 , nous obtenons une charge totale de 21.96 e . Le niveau profond est alors à 1.3 eV . Cependant, il existe alors un fort excès de charge sur les deux titanes et un déficit correspondant sur les oxygènes. Pour préciser ce point, nous avons essayé une autre méthode de self-consistance, en ajoutant des potentiels différents sur le titane 5 et le titane 6 pour retrouver sur le titane 5 et les oxygènes la même charge qu'en l'absence du titane 6 adsorbé. Dans le tableau VI.9, on trouve les résultats correspondant à $+1.5\text{ eV}$ sur le titane 5 . Mais il y a un problème avec le titane 6 : si le potentiel varie de -0.5 eV à -0.7 eV , la charge du $\text{Ti } 6$ croît très rapidement. Ceci est dû à l'apparition d'un niveau juste en dessous de la bande de conduction pour un potentiel de -0.7 eV . On ne peut donc pas obtenir exactement 4 e sur le titane 6 de cette façon. Pour ce type d'écrantage, le niveau profond est situé entre 1.6 et 1.8 eV .

Quelques investigations ont aussi été faites pour un atome de titane adsorbé à un coin plutôt que sur une marche. Les résultats sont très similaires dans les deux cas.

Comme dans le cas de l'atome de titane adsorbé sur une surface TiO_2 , la présence d'un niveau profond apparaît liée à

l'augmentation des interactions Ti-Ti qui conduisent à un état liant. Comme dans le cas de la marche, les distances entre titanes sont plus faibles que dans le cas de la surface plane, le niveau liant résultant se trouve plus loin du bord de la bande de conduction.

VI.4 - Conclusion

La principale conclusion de cette étude est la suivante :

- a) les lacunes d'oxygène ne semblent pas être responsables des niveaux profonds associés à des surfaces de SrTiO_3 déficientes en oxygène.
- b) les deux types d'atomes de titane adsorbés que nous avons considérés conduisent à de tels défauts profonds. L'atome de titane adsorbé sur une surface TiO_2 pourrait correspondre aux niveaux observés à 2.2 - 2.3 eV, et l'atome de titane adsorbé sur une marche au niveau observé à 1.7 eV (bien que le calcul conduise à une valeur un peu plus basse située entre 1.3 eV et 1.7 eV, suivant le choix fait pour traiter la redistribution de charge).

Cependant ces défauts ne sont pas les seuls possibles et d'autres configurations plus complexes peuvent aussi contribuer à la distribution d'états dans le gap observée en photoémission.

VII. CONCLUSION

En utilisant la méthode des liaisons fortes pour décrire la structure électronique du cristal, et la méthode des fonctions de Green pour introduire le défaut, nous avons étudié les niveaux d'énergie associés aux impuretés de transition ainsi que certains défauts superficiels dans le titanate de strontium.

Nous avons obtenu un certain nombre de résultats en bon accord avec l'expérience :

- Pour chaque impureté isolée, il existe trois ou quatre états de charge stables. La configuration de faible spin est stable, dans tous les cas autres que Mn^{2+} et Fe^{3+} .

- La localisation de ces niveaux d'énergie sur l'impureté et sur ses premiers voisins a été obtenue par le calcul. Pour les états de charge les plus positifs, le niveau t_{2g} proche de la bande de valence voit sa localisation sur les premiers voisins oxygène augmenter tandis que sa localisation sur l'impureté elle-même diminue. (Par exemple Co^{4+}). C'est un effet de covalence, bien connu dans le cas des donneurs divalents dans le silicium (tels que le sélénium) [55]. Pour les états t_{2g} proches de la bande de conduction (V^{2+}), la localisation sur l'impureté diminue fortement, ainsi que la localisation sur les voisins oxygène. Ceci est relié à la forme du bas de la bande de conduction de $SrTiO_3$.

- Les processus de transfert de charge à l'origine des spectres d'absorption optique ont été étudiés : la forme et la position des spectres calculés sont en accord raisonnable avec l'expérience. Nous confirmons les conclusions de Blazey et al [25] sur l'existence d'une structure dans les spectres d'absorption de Fe^{5+} et V^{5+} , qui correspond à une structure de la partie supérieure de la bande de valence (états p non liants).

Nous avons analysé l'influence d'une relaxation des atomes voisins d'une lacune d'oxygène vers la lacune sur les niveaux de la lacune : l'énergie de ces niveaux décroît légèrement.

- La présence d'une lacune d'oxygène en premier voisin de l'impureté de transition a pour effet principal d'abaisser le niveau a_1 ($3z^2 - r^2$ de e_g). Ceci est dû à la modification du champ cristallin lié à la présence de la lacune et a pour conséquence de favoriser l'état de spin élevé, par rapport au cas de l'impureté isolée ($Fe^{4+} - Vo$). Il est donc tout-à-fait nécessaire de prendre en compte ces modifications de champ cristallin dans le calcul en liaisons fortes, comme nous l'avons fait.

- Nous avons estimé l'énergie d'interaction à courte distance entre une impureté de transition et une lacune d'oxygène. Nos résultats montrent une forte augmentation de cette énergie entre le chrome-lacune et le manganèse-lacune d'une part, et le fer-lacune, le cobalt-lacune et le nickel-lacune d'autre part. Par ailleurs, cette énergie dépend peu de l'état de charge du métal. Ces deux points sont compatibles avec les résultats expérimentaux.

- Nous avons montré que l'existence d'une surface parfaite ou comportant des lacunes d'oxygène ne suffit pas à créer des états liés dans le gap de la structure électronique. Les états liés observés par photoémission sont plus probablement dûs à des atomes de titane en excès, présentant avec leurs voisins titane des distances Ti-Ti, beaucoup plus faibles que dans le cristal parfait.

La méthode employée a cependant ses propres limites :

* Notre description de la structure de bandes en liaisons fortes repose sur le calcul APW de Mattheiss [3]. Des résultats récents de photoémission (Reihl [56]) et un calcul récent de structure de bandes (Weyrich et al, non publié) semblent indiquer

que la bande de valence est plus large que dans le calcul de Mattheiss. Ceci peut conduire à des modifications dans la position des niveaux liés aux défauts, tels que nous les avons calculés.

* La valeur adoptée pour ξ (le paramètre de Stoner) paraît raisonnable (voir les discussions sur Fe^{4+} et Fe^{5+} et aussi sur Co-Vo)

* Notre traitement de la self-consistance est sommaire, par exemple, nous n'avons pas vraiment traité la self-consistance sur les oxygènes voisins de l'impureté de transition. En principe, les méthodes de densité locale qui ont été utilisées récemment dans le cas des ions de transition dans le silicium (Zunger [57]) permettent de faire beaucoup mieux. Néanmoins, il faut remarquer que, même dans le cas plus simple du silicium, deux calculs en densité locale donnent des résultats qui diffèrent de plusieurs dixièmes d'électron volts pour les niveaux de ces impuretés de transition (Katayama-Yoshida et Zunger [58] et Beeler et al. [59]). Par ailleurs la méthode des liaisons fortes présente l'avantage de la simplicité. Elle reste suffisamment proche des méthodes d'orbitales moléculaires pour permettre d'interpréter physiquement les résultats du calcul, comme dans le cas de la localisation des niveaux d'impuretés de transition ou celui des niveaux introduits dans la bande interdite par les atomes de titane adsorbés en surface.

Le présent travail pourrait être prolongé par une étude plus complète du cas du nickel et de ses défauts associés. Il pourrait également être étendu à d'autres défauts (titane en substitution du strontium, Al^{3+} en substitution du titane). Le cas d'alliages concentrés du type $\text{SrTi}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ (voir la photoanode de l'introduction) peut être envisagé à l'aide des techniques ATA (Approximation de la matrice T moyenne) ou CPA (Approximation de potentiel cohérent) appliquées aux liaisons fortes. Les défauts dans d'autres composés de structure perovskite (BaTiO_3 , bronzes de tungstène) sont également des sujets d'études possibles, à partir de la même méthode.

Enfin un calcul du même genre permettrait peut-être de préciser le rôle des polarons dans la structure électronique de WO_3 et Na_xWO_3 [42] et éventuellement SrTiO_3 [60].

REFERENCES

- |0| LANNOO M. (1968) Ann. Phys. (Paris) **3** 391
ALLAN G. (1970) Ann. Phys. (Paris) **5** 169
- |1| FAUGHNAN B.W. (1971) Phys. Rev. B **4** 3623
- |2| CAMPET G. (1980) Nouv. J. Chimie **4** 501
- |3| MATTHEISS L.F. (1972) Phys. Rev. B **6** 4718
- |4| SLATER J.C., KOSTER G.F. (1954) Phys. Rev. **94** 1498
- |5| TOSSEL J.A., VAUGHAN D.J., JOHNSON K.H. (1974) Amer. Mineralogist **59** 319
- |6| MICHEL-CALENDINI F.M. , MULLER K.A. (1981) Solid State Commun. **40** 255
- |7| SLATER J.C. (1974) Quantum Theory of Molecules and solids **IV** (New-York : Mc Graw-Hill)
- |8| HEMSTREET L.A. (1977) Phys. Rev. B **15** 834
- |9| DE LEO G.C, WATKINS G.D., FOWLER W.B. (1981) Phys. Rev. B **23** 1851
- |10| LANNOO M., BOURGOIN J.C., PECHEUR P. (1981) Electronic Structure of Crystal Defects and of Disordered Systems (Paris : Les éditions de Physique)
- |11| BARAFF G.A., SCHLUTER M. (1978) Phys. Rev. Lett. **41** 892
- |12| HAYDOCK R., HEINE V., KELLY M.J. (1972) J. Phys. C: Solid State Physics **5** 2845
- |13| GORDON R.G. (1968) J. Math. Phys. **9** 655
- |14| WOLFRAM T. (1972) Phys. Rev. Lett. **29** 1383
ELLIALTIOGLU S., WOLFRAM T. (1977) Phys. Rev. B **15** 5909
- |15| MATTHEISS L.F. (1970) Phys. Rev B **2** 3918
- |16| LOWDIN P.O. (1951) J. Chem. Phys. **19** 1396
- |17| PECHEUR P., TOUSSAINT G., KAUFFER E. (1984) Phys. Rev. **29** 6606
- |18| PECHEUR P., TOUSSAINT G. (1980) Phys. Lett. **76 A** 327
- |19| SELME M.O, PECHEUR P. TOUSSAINT G. (1984) J. Phys. C:Solid State Physics **17** 5185

- |20| SELME M.O., PECHEUR P. (1985) J. Phys. C: Solid State Physics **18** 551
- |21| MATTHEISS L.F. (1972) Phys. Rev. B **5** 290
- |22| HARRISON W.A. (1980) Electronic Structure and the properties of Solids (San Francisco:Freeman) P.451
- |23| ANDERSEN O.K., SKRIVER H.L., NOHL H. (1979) Pure Appl. Chem. **52** 93
- |24| EAGLES D.M. (1985) Phys. Rev. B **32** 1347
- |25| BLAZEY K.W., SCHIRMER O.F., BERLINGER K.A. (1975) Solid State Commun. **16** 589
- |26| LANNOO M. (1984) J. Phys. C : Solid State Phys. **17** 3137
- |27| MULLER K.A., AGUILAR M., BLAZEY K.W., BERLINGER W. (1985) Workshop on defects in oxides (Bad Honnef) and to be published
- |28| KOOL, T.W. GLASBEEK M. (1979) Solid State Commun. **32** 1099
- |29| DE JONG, H.J. GLASBEEK M. (1976) Solid State Commun **19** 1197
- |30| SERVAY R.A., BERLINGER W., MULLER K.A., COLLINS R.W. (1977) Phys. Rev. B **16** 4761
- |31| BLAZEY K.W., WEIBEL H. (1984) J. Phys. Chem. Solids **45** 917
- |32| MICHEL-CALENDINI F.M., MORETTI P. (1983) Phys. Rev. B **27** 763
- |33| BLAZEY K.W., MULLER K.A. (1983) J. Phys. C : Solid State Physics **16** 5491
- |34| RUBINS R.S., LOW W. (1963) Proceedings of The First International Conference on Paramagnetic Resonance (New-York: Academic Press)
- |35| KOIDL P., BLAZEY K.W., BERLINGER W., MULLER K.A. (1976) Phys. Rev. B **14** 2703
- |36| SELME M.O., PECHEUR P. (1983) J. Phys. C : Solid State Physics **16** 2559
- |37| SIEGEL E., MULLER K.A (1979) Phys. Rev B **19** 109
- |38| YAMADA H. MILLER G.R. (1973) J. Solid State Chem. **6** 169
- |39| SMYTH D.M. (1984) Prog. Solid State Chem. **15** 145
HAGEMAN H.J. (1980) Thèse Aachen

- |40| LEE C., DESTRY J., BREBNER J.L. (1975) Phys. Rev. B **11** 2299
- |41| IGUCHI E., TILLEY R.J.D. (1977) Phil Trans. Roy. Soc. A
286 55
- |42| SCHIRMER O.F., SALJE E. (1980) Solid State Commun.
33 333
- |43| TSUKADA M., SATOKO C., ADACHI H. (1980) J. Phys. Soc. Japan
48 200
- |44| MICHEL-CALENDINI F.M. (1981) Ferroelectrics **37** 499
- |45| SCHIRMER O.F., BERLINGER W., MULLER K.A. (1975) Solid State
Commun. **16** 1289
- |46| VON WALDKIRCH Th., MULLER K.A., BERLINGER W. (1972) Phys.
Rev. B **5** 4324
- |47| MULLER K.A. (1981) J. de Physique **42** 551
- |48| MICHEL-CALENDINI F.M., MORETTI P. (1983) Phys. Rev. B **27** 763
- |49| MULLER K.A., BERLINGER W., RUBINS R.S. (1969) Phys. Rev.
186 361
- |50| BLAZEY K.W., CABRERA J.M., MULLER K.A. (1983) Solid State
Commun. **45** 903
- |51| HENRICH V.E., DRESSELHAUS G., ZEIGER H. J. (1978) Phys. Rev.
B **17** 4908
- |52| CORD B., COURTHS R. (1985) Surface Science **162** 34
- |53| ELLIALTIOGLU S., WOLFRAM T. (1978) Phys. Rev. B **18** 4509
- |54| MUNNIX S., SCHMEITS M. (1983) Phys. Rev. B **27** 7624
(1985) Phys. Rev. B **31** 3369
- |55| GRIMMEISS H.G., JANZEN E., SKARSTAM B. (1980) J. Appl. Phys.
51 3740
- |56| REIHL B., BEDNORZ J.G., MULLER K.A. (1984) Phys. Rev. B **30** 803
- |57| ZUNGER A. (1986) Solid State Physics ed. H. EHRENREICH, D.
TURNBULL (New-York : Academic Press)
- |58| KATAYAMA - YOSHIDA H., ZUNGER A. (1985) Phys. Rev. B **31** 8317
- |59| BEELER F., ANDERSEN O.K., SCHEFFLER M. (1985) Phys. Rev. Lett. **55**
1498
- |60| PERKINS P.G., WINTER D.M. (1983) J. Phys C : Solid State Physics
16 3481

PLAN

	Pages
I. Introduction.....	1
I.1- Résultats expérimentaux.....	2
I.2- Plan de l'étude.....	4
II. Méthodes d'étude de la structure électronique.....	6
II.1- Cristal parfait.....	6
II.1.1 Méthode APW.....	6
II.1.2- Liaisons fortes, méthode d'interpolation...	7
II.2- Impuretés.....	9
II.2.1- "scattering X_α ".....	10
II.2.2- Fonctions de Green.....	11
a- Fonction de Green et densités d'états...	11
b- Fonction de Green et perturbations	
locales.....	13
b1 - états liés.....	13
b2 - modifications dans les bandes	14
b3 - équation de Dyson	14
b4 - méthode de récursion	15
III. Etude du cristal parfait de SrTiO_3	18
III. 1- Structure cristalline.....	18
III. 2- Structure de bande.....	18
III.2.1- Modèle en premiers voisins : bande π	18
III.2.2- Modèle en premiers voisins : bande σ	20
III.2.3- Modèle en seconds voisins.....	22
III.2.4- Champs cristallins : correction d'ortho-	
gonalisation.....	23
III. 3- Calcul des densités d'états.....	26
III.3.1- Modèle en premiers voisins.....	26
III.3.2- Modèle en seconds voisins.....	28
III.3.3- Relations de récurrence.....	29

IV. Défauts isolés.....	31
IV.1- Détermination du potentiel de perturbation.....	31
IV.2- Calcul des spectres optiques de transfert de charge.....	35
IV.3- Impureté de fer.....	39
IV.3.1- Etats de charge et polarisation de spin	39
IV.3.2- Spectres optiques d'absorption par transfert de charge.....	43
IV.4- Impureté de vanadium.....	45
IV.5- Impureté de chrome.....	49
IV.6- Impureté de manganèse.....	49
IV.7- Impureté de cobalt.....	51
IV.8- Impureté de nickel.....	53
IV.9- Etude générale de la localisation.....	53
V. Défauts associés.....	56
V.1- Introduction.....	56
V.2- Lacune d'oxygène.....	56
V.3- Etude des défauts associés	64
V.4- Impureté de fer associée à une lacune d'oxygène...	68
V.5- Impureté de chrome associée à une lacune d'oxygène	73
V.6- Impureté de manganèse associée à une lacune d'oxygène	73
V.7 - Impureté de cobalt associée à une lacune d'oxygène	73
V.8 - Impureté de nickel associée à une lacune d'oxygène	78
V.9 - Calcul des énergies de liaison atome de transition - lacune d'oxygène.....	79
VI. Etude de la surface (001) de SrTiO_3.....	82
VI.1- Introduction.....	82
VI.2- Méthode de calcul.....	82
VI.3- Résultats et discussion.....	83
VI.3.1- Surfaces parfaites (001).....	83
VI.3.2- Lacune d'oxygène superficielle.....	85
VI.3.3- Atome de titane adsorbé à la surface.....	88
VI.3.4- Atome de titane adsorbé sur une marche...	90
VI.4- Conclusion.....	94
VII. Conclusion.....	95

NOM DE L'ETUDIANT : Madame SELME Marie-Odile

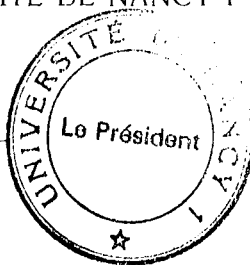
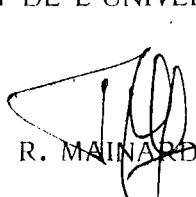
NATURE DE LA THESE : Doctorat d'Etat ès Sciences (physique)

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER 2565

NANCY, le 21 NOV. 1986

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

R. MAINARD



ÉTUDE EN LIAISONS FORTES DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES IMPURETÉS DE TRANSITION ET DE DÉFAUTS SUPERFICIELS DANS LE TITANATE DE STRONTIUM

L'étude de la structure électronique d'impuretés de transition est effectuée à partir d'un paramétrage en liaisons fortes de la structure de bande en utilisant la méthode des fonctions de Green. Celles-ci sont obtenues à partir de la méthode de récursion.

Les niveaux d'énergie, compte tenu de la polarisation de spin, sont calculés pour des impuretés isolées de fer, vanadium, chrome, manganèse, cobalt et nickel, ainsi que pour ces mêmes métaux de transition associés avec une lacune d'oxygène voisine. Dans le cas des processus de transfert de charge à partir de la bande de valence, la forme des spectres de transitions optiques est déduite et comparée aux spectres optiques expérimentaux. La contribution à courte distance de l'énergie de liaison métal de transition-lacune d'oxygène est également obtenue par le calcul.

Les surfaces (001) de SrTiO_3 sont étudiées par la même méthode : surface parfaite, surface comprenant une lacune d'oxygène, ou des atomes de titane adsorbés dans des sites particuliers. Les observations expérimentales de photoémission peuvent être interprétées à partir de tels défauts de titane.

Les résultats sont comparés aux résultats obtenus par la méthode X_α qui ont été publiés par d'autres auteurs.

MOTS-CLES :

Structure électronique
Liaisons fortes
Fonctions de Green
Etats localisés
Défauts
Titanate de strontium.