

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université de Saad Dahleb Blida 1



Faculté des Sciences

Département de Physique

Laboratoire: LASICOM (Laboratoire des Surfaces, Interfaces et Couches Minces)

## **MEMOIRE DE MASTER**

En physique

Option : Physique des matériaux

Sur le thème :

**Étude théorique des propriétés structurales  
et électroniques du composé  $\text{LiNbO}_3$**

Par :

**Hadjila Nadia**

Soutenu le 7/11/ 2021 devant le jury composé de :

Mme A. Ali Messaoud	MCA, Univ.Blida 1	Présidente
Mr B. Boutahraoui	MCB, Univ.Blida 1	Examineur
Mme F. Bouamra	MCA, Univ.Blida 1	Encadreur

2020/2021

## ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية والالكترونية للمركب  $\text{LiNbO}_3$  باستخدام التقريب الدوري LCAO-DFT-B3LYP بواسطة برنامج CRYSTAL17. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها ان الليثيوم نيوبات عازل. يتم اثبات هذه النتائج من خلال تحليل بنية الطاقة، الكثافة الاجمالية DOS، الكثافة المحلية LDOS والكثافة الجزئية PDOS. تم تقديم تحليل Mulliken الكمي وتبريره. تتم مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع تلك التي تم الحصول عليها في المؤلفات.

كلمات مفتاحية: ليثيوم نيوبات, CRYSTAL17, B3LYP, DFT,

## Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et électroniques des matériaux  $\text{LiNbO}_3$ , en utilisant l'approximation périodique SCF-LCAO-DFT-B3LYP avec le programme CRYSTAL17. Les résultats obtenus montrent que le Niobate de Lithium est un matériau isolant. Ces résultats sont justifiés par des analyses qualitatives telles que la structure de bande d'énergie, la densité d'états totale DOS, la densité d'états locale LDOS et la densité d'états partielle PDOS. Une analyse quantitative de Mulliken est présentée et justifiée. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus dans la littérature.

**Mots clés :** Niobate de lithium, DFT, B3LYP, CRYSTAL17

## Abstract

The main objective of this work is to study the structural and electronic properties of the  $\text{LiNbO}_3$  materials, using the SCF-LCAO-DFT-B3LYP periodic approximation with the CRYSTAL17 program. The results obtained show that lithium niobate is an insulator materials. These results are justified by qualitative analysis such as energy band structure, total density of states DOS, local density of states LDOS and partial density of states PDOS. A quantitative analysis of Mulliken is presented and justified. Obtained results are compared with those obtained in the literature.

**Keywords:** Lithium niobate, DFT, B3LYP, CRYSTAL17

# *Remerciements*

*Tout d'abord, Je remercie **ALLAH** le tout-puissant de m'avoir donné le courage et la volonté d'avoir terminé mes études et de mener à terme ce présent travail, réalisé au sein du Laboratoire LASICOM (Laboratoire des Surfaces, Interfaces et Couches Minces) du département de Physique à l'université de Saad Dahleb Blida 1. Cette expérience puissante n'aurait pas été possible sans le soutien de personnes à qui je tiens ici à exprimer mes sincères remerciements.*

*J'exprime mes plus vifs remerciements au Docteur **F.Bouamra**, la directrice de laboratoire LASICOM, qui m'a encadré et de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques pour mener à bien ce modeste travail.*

*Merci également aux jurys : Docteur **A.Ali Messoud** et Docteur **B.Boutahraoui** d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'adresse mes remerciements aux Professeurs **M.Derbal** et **B.Rekik** pour leur encouragement.*

*Je remercie chaleureusement la doctorante **N.Bouchelarem** pour son aide et ses conseils qui m'ont permis d'évaluer mon mémoire.*

*Je remercie aussi tous les autres membres de l'équipe de LASICOM et tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation depuis ma première année.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à l'âme de mon grand-père maternel, Le combattant  
contre Le colonialisme français et le martyr de Covid-19*

*« Korichí Abdelkader », J'aurai aimé que tu sois présent le jour de ma  
soutenance, Que dieu te bénisse inch'Allah.*

*Une grande dédicace à toute ma famille et plus particulièrement à  
mes parents et mes frères pour leur amour, leur confiance, leurs  
conseils ainsi que leur soutien qui m'a permis de réaliser les études  
pour lesquelles je me destine et par conséquent ce modeste travail.*

*Dédicace à mes camarades au laboratoire LASICOM : Hanane,  
Hadjer, Chaimae, Sara, Soumia, Kheira, Ihssen, Ahlem, Achouak, et  
mes chères amies Leïla, IKram et Rania.*



*« Je ne crois pas qu'avoir étudié soit une si grande chose si l'on n'étudie plus »*

*Alain*

# *Table des matières*

**Résumé**

**Remerciements**

**Dédicaces**

**Table des matières**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Symboles et abréviations**

**Introduction générale**

**Chapitre 1 : Recherche bibliographique**

1	Introduction.....	4
2	Croissance des cristaux de $\text{LiNbO}_3$ .....	4
2.1	Technique de croissance .....	5
3	Propriétés structurales du LN.....	8
3.1	Structure cristalline du $\text{LiNbO}_3$ .....	8
3.2	Défauts structuraux du $\text{LiNbO}_3$ .....	11
3.2.1	Défauts intrinsèques .....	11
3.2.1.1	Modèle de lacunes d'oxygènes.....	12
3.2.1.2	Modèle des lacunes de lithium .....	12
3.2.1.3	Modele de lacunes de niobium .....	12
3.2.2	Défauts extrinsèques .....	14
3.2.2.1	Impuretés .....	14
3.2.2.2	Dopants .....	15
3.2.2.2.1	L'influence du dopage sur le LN .....	15
4	Propriétés électroniques .....	16
4.1	Structure de bandes d'énergie et densité d'états.....	16
4.2	Densité de charge électronique.....	17
5	Propriétés optiques.....	17
5.1	Indices de réfraction .....	17
5.2	Transmission.....	18
6	Propriétés élastiques.....	19
7	Conclusion .....	20

**Chapitre 2 : Approches théoriques**

1	Introduction.....	22
2	Equation de Schrödinger d'un cristal.....	22
3	Approximation de Born-Oppenheimer .....	23
4	L'approximation de Hartree-Fock .....	24
5	HF-SCF-LCAO Périodique .....	24
6	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	26
6.1	Approximation de Tomas-Fermi .....	26
6.2	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	27
6.2.1	Théorème 1 .....	27
6.2.2	Théorème 2.....	27
6.3	Equations de Kohn-Sham .....	28
6.4	Fonctionnelle d'échange et corrélation : .....	28
6.4.1	Approximation de la densité locale (LDA) .....	29
6.4.2	L'introduction du spin dans l'approche LDA .....	30
6.4.3	Approximation du gradient généralisé (GGA).....	30
6.4.4	Les fonctionnels hybrides.....	30
6.4.4.1	B3LYP .....	31
7	Résolution des équations de Kohn et Sham.....	31
8	Les bases d'orbitales atomiques.....	32
8.1	Orbitales type Slater (STO) .....	33
8.2	Orbitales type Gaussienne (GTO) .....	33
8.3	Base minimale STO-nG.....	33
8.4	Bases ECP (Effective Core Pseudo-Potential) .....	34
9	Théorème de Bloch .....	34
10	Procédure d'intégration dans la première zone de Brillouin.....	35
11	L'analyse de population de Mulliken.....	35
12	Présentation du programme CRYSTAL .....	36
13	Conclusion .....	39

### **Chapitre 3 : Résultats et discussion**

1	Introduction.....	41
2	Modèle géométrique et détails de calcul.....	41
3	L'étude des propriétés structurales et électroniques du LN.....	45
3.1	Etude des propriétés structurales .....	45
3.1.1	Étude de la relaxation et la reconstruction .....	47
3.2	Étude des propriétés électroniques .....	49
3.2.1	L'analyse de la structure de bandes d'énergie .....	49
3.2.2	L'analyse de la densité d'état totale (DOS).....	51

3.2.3	L'analyse de la densité d'état locale (LDOS) .....	52
3.2.4	L'analyse des densités d'états partielles (PDOS).....	52
3.2.5	L'analyse de la population de Mulliken .....	54
3.2.5.1	Les distances interatomiques .....	54
3.2.5.2	La charge de recouvrement.....	55
3.2.5.3	L'état d'oxydation .....	55
4	Conclusion .....	56

## **Conclusion générale**

## **Bibliographie**



# Liste des figures

## Chapitre 1 : Recherche bibliographique

Figure 1 - 1 : Cristal du LN [5] .....	4
Figure 1 - 2 : Montage de la méthode de tirage de Czochralski [3] .....	5
Figure 1 - 3 : Diagramme de phase schématique du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [11].....	6
Figure 1 - 4 : Correspondance entre $X_{\text{met}}$ et $X_{\text{c}}$ dans $\text{LiNbO}_3$ [14].....	7
Figure 1 - 5 : Eléments de symétrie du groupe d'espace $R3c$ et du groupe ponctuel $3m$ [16] ..	8
Figure 1 - 6 : Représentation de la phase para-électrique et ferroélectrique du LN. Les plans d'oxygènes sont représentés par des lignes [17] .....	9
Figure 1 - 7 : Comparaison entre l'arrangement d'atomes A, B et d'oxygènes O dans une pérovskite $\text{ABO}_3$ et $\text{LiNbO}_3$ [18] .....	9
Figure 1 - 8 : (a) Maille primitive rhomboédrique et (b) maille conventionnelle hexagonale du LN [3].....	10
Figure 1 - 9 : Sites possibles de substitution cationique [16].....	11
Figure 1 - 10 : Arrangement des cations dans le cas d'une structure idéale, modèle de Lerner et modèle d'Abrahams. La structure ilménite est donnée pour la comparaison [2] .....	13
Figure 1 - 11 : Spectres de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état totale et partielle [37] .....	16
Figure 1 - 12 : Densité de charge électronique obtenue dans le plan illustré en 2D (à gauche) et en 3D (à droite) [3].....	17
Figure 1 - 13 : Courbes de dispersion des indices de réfraction ordinaire $n_o$ (lignes continues) et extraordinaire $n_e$ (lignes pointillées) du LN congruent (en noir) et stœchiométrique (en rouge) [38] .....	18
Figure 1 - 14 : Courbe de transmission d'un cristal pur de LN d'épaisseur 6mm [8] .....	18

## Chapitre 2 : Approches théoriques

Figure 2 - 1 : Algorithme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la DFT ....	32
Figure 2 - 2 : Approximation d'une fonction de Slater par une, deux et trois gaussiennes [55] .....	33
Figure 2 - 3 : Schéma représentatif du programme CRYSTAL. $P^g$ et $F^g$ représentent respectivement la matrice de densité et de Fock. $G$ un vecteur du réseau direct .....	37
Figure 2 - 4 : Algorithme de SCF implémenté dans le programme CRYSTAL [59].....	38

## Chapitre 3 : Résultats et discussion

<i>Figure 3 - 1 : (a) Maille primitive du niobate de lithium (b) Maille conventionnelle du niobate de lithium (avec labels).....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 3 - 2 : Comparaison entre la cellule primitive (a) et la super-cellule (b).....</i>	<i>47</i>
<i>Figure 3 - 3 : Représentation de la reconstruction (a) et la relaxation (b) de la cellule primitive.....</i>	<i>48</i>
<i>Figure 3 - 4 : (FBZ), (IFBZ) et points de hautes symétrie du réseau hexagonale du niobate de lithium [65].....</i>	<i>49</i>
<i>Figure 3- 5 : Structure de bandes d'énergie.....</i>	<i>50</i>
<i>Figure 3 - 6 : Diagramme de la densité d'état totale (DOS) du système <math>\text{LiNbO}_3</math>. La ligne rouge pointillée indique le niveau de Fermi. ....</i>	<i>51</i>
<i>Figure 3 - 7 : Spectre de LDOS (densité d'états locale) du LN.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure 3 - 8 : PDOS du Lithium.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 3 - 9 : PDOS du Niobium.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 3 - 10 : PDOS d'Oxygène.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 3 - 11 : Les atomes avant (à gauche) et après (à droite) optimisation.....</i>	<i>55</i>

# Liste des tableaux :

## Chapitre 1 : Recherche bibliographique

<i>Tableau 1 - 1 : Concentrations d'impuretés trouvées dans des cristaux de LiNbO<sub>3</sub> .....</i>	<i>14</i>
<i>Tableau 1 - 2 : Coefficients de distribution effectifs des différents dopants du LN.....</i>	<i>15</i>
<i>Tableau 1 - 3 : Propriétés optiques de LiNbO<sub>3</sub> [39].....</i>	<i>19</i>
<i>Tableau 1 - 4 : Constantes élastiques (C<sub>ij</sub>) [37].....</i>	<i>20</i>

## Chapitre 3 : Résultats et discussion

<i>Tableau 3- 1 : Paramètres de la maille hexagonale du LN [9]</i>	<i>42</i>
<i>Tableau 3 - 2 : Positions atomiques [60]</i>	<i>42</i>
<i>Tableau 3 - 3 : Bases d'OAs</i>	<i>43</i>
<i>Tableau 3- 4 : Configurations électroniques du Li,Nb,O</i>	<i>43</i>
<i>Tableau 3 - 5 : Valeurs des énergies totales obtenues</i>	<i>43</i>
<i>Tableau 3 - 6 : Paramètres géométriques optimisés</i>	<i>45</i>
<i>Tableau 3 - 7 : Comparaison des paramètres géométriques obtenus avec la littérature</i>	<i>46</i>
<i>Tableau 3 - 8 : Paramètres structuraux de la super-cellule du LN</i>	<i>47</i>
<i>Tableau 3 - 9 : Déplacement <math>\Delta x</math>, <math>\Delta y</math>, <math>\Delta z</math> suivant les directions <math>ox,oy,oz</math>. Le signe + et – indique, respectivement, un déplacement à l'extérieur et à l'intérieur depuis les positions d'équilibre des atomes</i>	<i>48</i>
<i>Tableau 3 - 10 : Valeurs d'énergie de gap</i>	<i>50</i>
<i>Tableau 3 - 11 : Distances entre proches voisins avant optimisation</i>	<i>54</i>
<i>Tableau 3 - 12 : Distances entre proches voisins après optimisation</i>	<i>54</i>
<i>Tableau 3 - 13 : Charges de recouvrement</i>	<i>55</i>
<i>Tableau 3 - 14 : Etats d'oxydations</i>	<i>55</i>

# *Symboles et abréviations*

<b>B</b>	<b>BO:</b> Born-Oppenheimer
	<b>B3LYP:</b> Becke - 3 parameters - Lee, Yang, Parr
	<b>BS:</b> Basis Set
<b>C</b>	<b>CBM:</b> Conduction Band Minimum
	<b>CLN:</b> Congruent Lithium Niobate
<b>D</b>	<b>DFT:</b> Density Functional Theory
	<b>DOS:</b> Density Of States
<b>E</b>	<b>ECP:</b> Effectif Core Pseudo-Potential
<b>F</b>	<b>FBZ:</b> First Brillouin Zone
<b>G</b>	<b>GGA:</b> Generalized Gradient Approximation
	<b>GTO:</b> Gaussian Type Orbital
<b>H</b>	<b>HF:</b> Hartree-Fock
<b>I</b>	<b>IFBZ:</b> Irreducible First Brillouin Zone
<b>K</b>	<b>K-S:</b> Kohn-Sham
<b>L</b>	<b>LN:</b> Lithium Niobate
	<b>LCAO:</b> Linear Combination of Atomic Orbitals
	<b>LDA:</b> Local Density Approximation
	<b>LSDA:</b> Local Spin Density Approximation
	<b>LDOS:</b> Local Density Of States
<b>N</b>	<b>NSLN:</b> Nearly Stochiometric Lithium Niobate
<b>O</b>	<b>ONL :</b> Optique Non Linéaire
	<b>OC :</b> Orbitale Cristalline
	<b>OA :</b> Orbitale Atomique
	<b>OVPOP :</b> Over Population
<b>P</b>	<b>PV :</b> Photovoltaïque
	<b>PR :</b> Photo-réactif
	<b>PDOS :</b> Partial Density Of States
<b>R</b>	<b>RR :</b> Réseau Réciproque
<b>S</b>	<b>SAW:</b> Surface Acoustic Wave
	<b>SCF:</b> Self Consistent Field

**STO:** Slater Type Orbital

**SLN:** Stoichiometric Lithium Niobate

**V**

**VBM:** Valence Band Maximum

# *Introduction générale*

La science des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Elle repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent, donc avant d'employer les matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques...etc [1].

Dans ce mémoire nous avons choisi d'étudier le composé  $\text{LiNbO}_3$ . La composition réelle d'un cristal de LN présente un déficit en lithium et ce déficit est à l'origine un défaut intrinsèque dans le réseau cristallin [2]. La variation de la composition ainsi que l'adjonction de dopants à une grande influence sur les propriétés physiques du matériau LN.

La structure cristalline du Niobate de Lithium lui confère plusieurs propriétés : il est piézoélectrique, photo élastique, électro-optique, pyroélectrique et ferroélectrique. Ces diverses propriétés du LN ouvrent la voie à diverses applications technologiques. C'est un excellent candidat pour la fabrication des modulateurs optiques de type Mach-Zehnder dans les systèmes de télécommunication, ou les convertisseurs de fréquences. En optique non linéaire,  $\text{LiNbO}_3$  est parmi les meilleurs doubleurs de fréquence connus. Les céramiques de niobate de lithium sont largement utilisées dans les applications piézo-électriques avec des ondes de volume, et ont servi pendant le premier stade du développement des transducteurs à onde acoustiques de surface, les SAW. Il est utilisé aussi dans les cellules à effet Pockels, etc. C'est un matériau de choix pour les applications en optoélectronique et en photonique, c'est pourquoi il est parfois comparé au silicium pour l'électronique. Une autre application envisagée du niobate de lithium est le stockage holographique, basée sur l'endommagement optique réversible ou non du niobate de lithium, permettant ainsi de réaliser des mémoires holographiques de grande capacité [3].

Les cinquante dernières années sont accompagnées d'une révolution remarquable des méthodes de calcul dites ab initio qui ne dépendent d'aucun paramètre ajustable expérimentalement. Les résultats de calcul complètent normalement les informations obtenues par l'expérience. Les méthodes ab initio peuvent dans certains cas prédire des phénomènes physiques ou chimiques

liés à la structure cristalline non encore observés (telles que le changement de phase et la stabilité structurale, la nature conductrice, les fréquences de vibration,...etc). Elles sont aussi largement utilisées dans l'innovation de nouveaux matériaux [3].

L'objectif du présent travail est l'étude ab-initio des propriétés structurales et électroniques de Niobate de lithium. Ces propriétés ont été calculées à l'aide du programme CRYSTAL17 installé à IPREM, Université de Pau et des pays de l'Addour, en utilisant l'approximation de la fonctionnelle de densité SCF-LCAO-DFT périodique avec le potentiel d'échange-corrélation hybride B3LYP.

Notre manuscrit est arrangé comme suit :

- **Chapitre 1** : est dédié à l'état de l'art de niobate de lithium : sa croissance, sa technique de croissance, son diagramme de phase, ses compositions, ses propriétés structurales (structure cristalline et défauts structuraux), électroniques, optiques et élastiques.
- **Chapitre 2** : est consacré aux approches théoriques dont les méthodes de calcul DFT et ses concepts de base ainsi que ses différentes approximations sont rappelées. Nous présentons à la fin de ce chapitre le programme de calcul utilisé « CRYSTAL ».
- **Chapitre 3** : présente les résultats obtenus tels que les paramètres de relaxation et reconstruction, la discussion des spectres de structure de bandes d'énergie, la densité d'état totale DOS, locale LDOS, partielle PDOS du système  $\text{LiNbO}_3$  et l'analyse de la population du Mulliken.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale dans laquelle sont rappelés les résultats remarquables de notre travail.

# *Chapitre 1 : Recherche Bibliographique*



## 1 Introduction

Le niobate de lithium (LN) de formule  $\text{LiNbO}_3$  est un sel non naturel composé de lithium (Li), niobium (Nb) et d'oxygène (O), appartient à la vaste famille des pérovskites de type  $\text{ABO}_3$  précisément « niobates alcalins  $\text{ANbO}_3$  » [4].

Les cristaux de niobate de lithium ne sont pas conformes à la formule exacte  $\text{LiNbO}_3$ . La composition réelle d'un cristal de LN présente en général un déficit en lithium, impliquant la présence de défauts intrinsèques dans le réseau cristallin. La variation de la composition a une grande influence sur les propriétés du matériau ainsi que le dopage [3].

Nous allons présenter dans ce premier chapitre un état de l'art sur le niobate de lithium ; la croissance et la technique la plus utilisée pour le synthétiser, Les propriétés structurales du LN (la structure cristalline et les différents défauts structuraux) et Les différentes propriétés électroniques, optiques et élastiques.

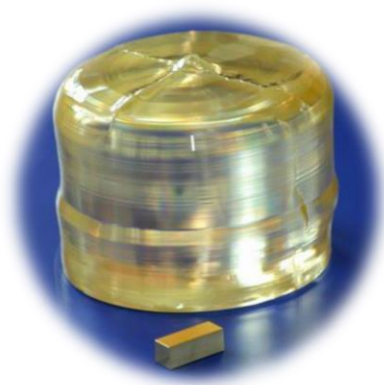


Figure 1 - 1 : Cristal du LN [5]

## 2 Croissance des cristaux de $\text{LiNbO}_3$

Historiquement, Le niobate de lithium a été synthétisé pour la première fois dans les laboratoires Bell en 1949 [6] par Zachariasen, Une première série d'articles de revue est parue en 1966 [7,8]. Le niobate de lithium a été élaboré artificiellement par la technique de croissance Czochralski. Par la suite, les travaux sur le LN se sont intensifiés dans les années 70, avec la découverte de l'effet photovoltaïque (PV).un premier livre entièrement consacré au LN a été publié en 1978 [9].

Les propriétés photo réfractives du LN dues à l'effet PV, ont reçu une attention particulière dès la fin des années 70 en raison de leurs nombreuses applications potentielles (mémoires holographiques, filtres, réseaux et guides d'ondes photo-induits, solitons spatiaux). À partir de

la fin des années 80, la croissance cristalline du LN s'est développée pour produire des cristaux de grand diamètre (3 pouces puis 4 pouces) destinés aux applications électroniques (filtres acoustiques de surface) et optiques (modulateurs électro-optiques, convertisseurs de fréquence), d'autre part pour éradiquer les défauts intrinsèques réputés responsable de l'effet PR [3].

### 2.1 Technique de croissance

Le niobate de lithium est un matériau de synthèse qui n'existe pas dans la nature. Plusieurs méthodes de croissance existent pour fabriquer des cristaux de niobate de lithium. On peut obtenir une grande variété de composition de ces cristaux mais ceux de composition stœchiométrique sont encore difficiles à synthétiser.

La technique **Czochralski** [10] est la technique la plus commune pour la croissance du  $\text{LiNbO}_3$ . Elle permet d'obtenir des monocristaux congruents de grandes dimensions, de haute pureté, de bonne transparence et de bonne homogénéité.

Le principe de cette technique consiste à faire croître un cristal par tirage à partir d'un germe monocristallin au contact d'un bain contenant une charge de poudre en fusion. Le principe du tirage est illustré sur la figure 1-2 :

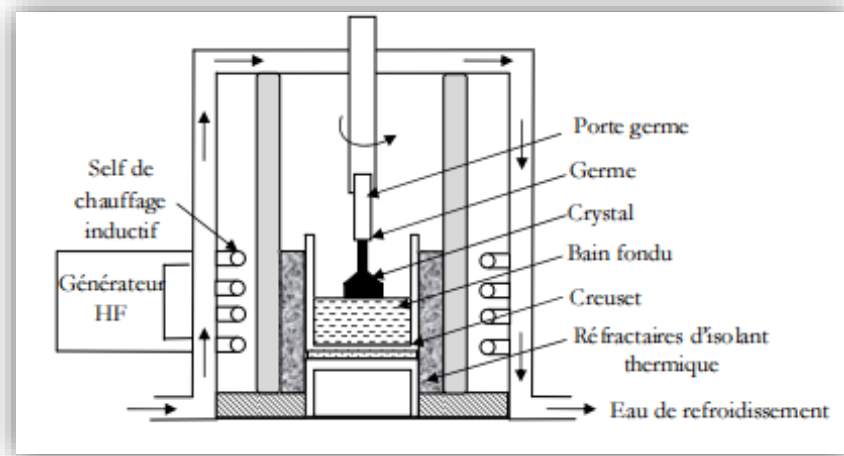
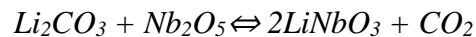


Figure 1 - 2 : Montage de la méthode de tirage de Czochralski [3]

#### Explication :

Le bain est chauffé jusqu'à une température légèrement supérieure à la température de fusion. Le germe monocristallin, préalablement orienté, est amené au contact du bain en faisant tourner l'un et l'autre autour de leur axe. La cristallisation s'amorce à l'interface solide-liquide. Après une courte pause, le tirage est effectué avec une faible vitesse axiale. La cristallisation se poursuit au fur et à mesure que l'on translate le germe verticalement.

Pour synthétiser le  $\text{LiNbO}_3$ , on mélange dans le bain de départ les poudres  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , qui après fusion réagissent ainsi :



Le diagramme de phase du système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  binaire en fonction de la température est présenté sur la figure 1-3 :

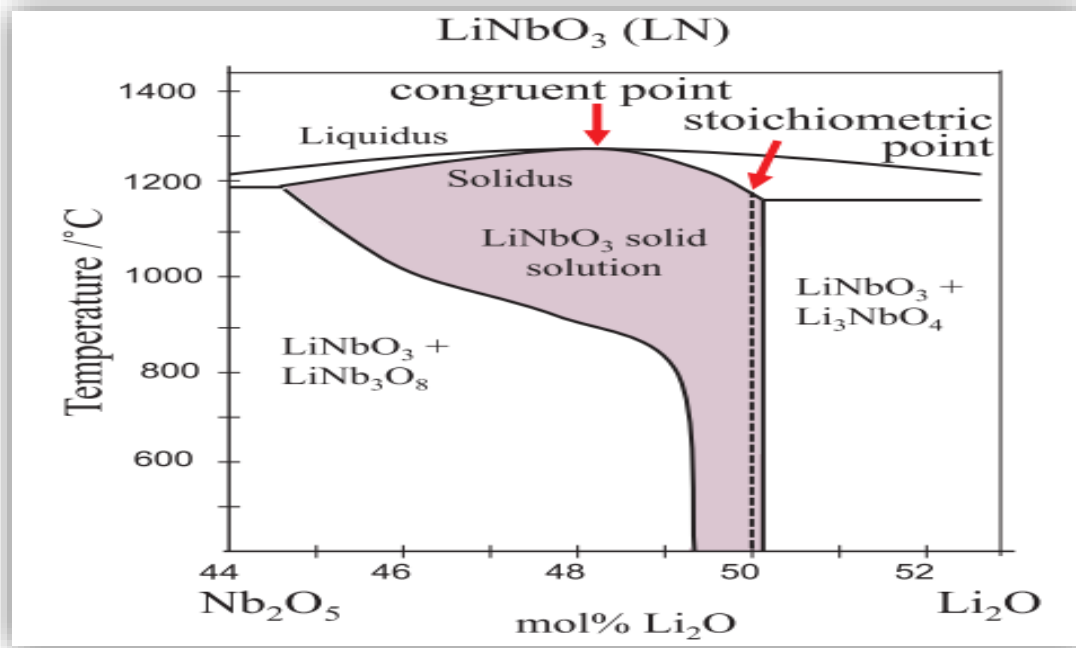


Figure 1 - 3 : Diagramme de phase schématisé du système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  [11]

Le diagramme de phase montre que les cristaux de LN existent dans un large intervalle de composition entre 45% et 50% de  $\text{Li}_2\text{O}$  vers  $1200^\circ\text{C}$ . On constate que le LN n'est pas complètement représentatif de la formule  $\text{LiNbO}_3$  mais qu'il existe une vaste gamme de compositions.

✚ L'écart à la stoechiométrie peut être caractérisé par les taux suivants :

$$R_j = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]} \quad \text{ou bien} \quad X_j = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Li}] + [\text{Nb}]} \times 100$$

Avec  $R_j$  : Le ratio Li/Nb et  $X_j$  : La fonction molaire de lithium

$[\text{Li}]$  Et  $[\text{Nb}]$  représentent les concentrations molaires en lithium et en niobium respectivement (j) correspond à (m) s'il est défini dans le bain (melt) et à (c) s'il est défini dans le cristal.

La figure 1-4 illustre la Relation entre le taux  $X_m$  dans le bain et le taux  $X_c$  dans le cristal tracée par Bordui [12] et Polgar [13] :

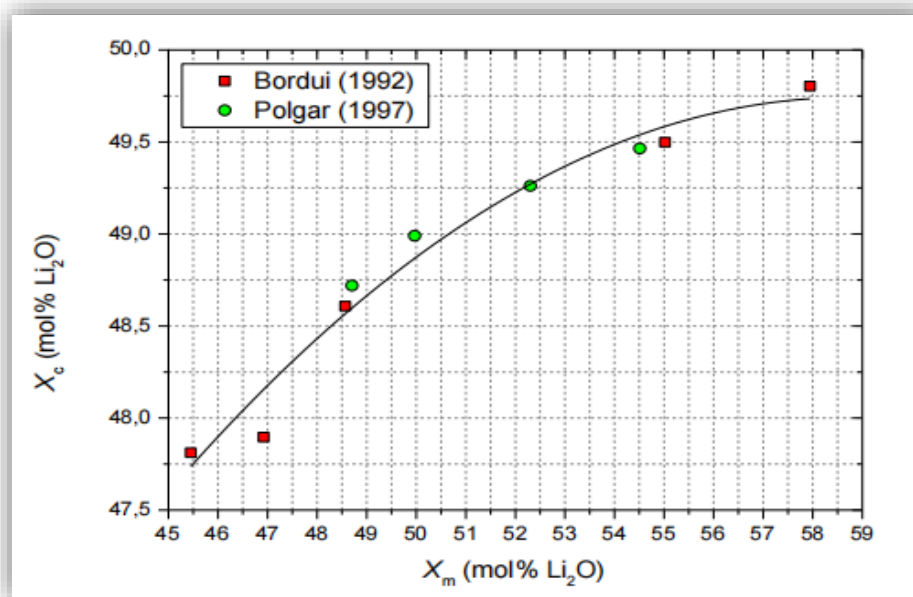


Figure 1 - 4 : Correspondance entre  $X_m$  et  $X_c$  dans  $\text{LiNbO}_3$  [14]

On remarque que la relation expérimentale entre  $X_m$  et  $X_c$  n'est pas linéaire et qu'un cristal de composition quasi stœchiométrique ne peut être obtenu à partir d'un bain de niobate de lithium pur que si celui-ci est très fortement enrichi en lithium. C'est pourquoi on a généralement recours à des techniques particulières pour obtenir des cristaux stœchiométriques.

D'après le diagramme de phase et la correspondance entre les différents taux ; on distingue qu'il y'a deux compositions particulières qui sont :

#### ❖ La composition stœchiométrique

C'est la composition qui correspond à une quantité identique en Li et en Nb dans le cristal ( $X_c=50$  mole %  $\text{Li}_2\text{O}$  ;  $R_c=1$ ) à la température  $T=1164^\circ\text{C}$ .

#### ❖ La composition congruente

Correspond à la même composition dans le bain (m) que dans le cristal (c) ( $X_m = X_c=48.35$  à  $48.6$  mole %  $\text{Li}_2\text{O}$ ) ; ( $R_c=R_m$ ), où les courbes de liquidus et de solidus se rejoignent à une température maximale  $T=1275^\circ\text{C}$ .

### 3 Propriétés structurales du LN

#### 3.1 Structure cristalline du $\text{LiNbO}_3$

Le niobate de lithium (LN) est un matériau ferroélectrique à température ambiante, il appartient au groupe d'espace de symétrie  $R3C \equiv 161$ , de groupe ponctuel  $3m$  (notation de Hermann Mauguin) ou  $C3v$  (notation de Schonflies), donc non-centro-symétrique. Le groupe ponctuel  $3m$  possède pour éléments de symétrie un axe d'ordre 3 (axe  $C_3$  avec une rotation de  $2\pi/3$ ) dit trigonal ainsi qu'un ensemble de trois plans miroir contenant l'axe  $C_3$ . Ces derniers sont représentés dans la figure 1-5.

En dessous de la température de Curie  $T_c$ , Le LN présente une transition de phase et devient centro-symétrique et para-électrique. Son groupe d'espace de symétrie est alors  $R\bar{3}C$  et son groupe ponctuel devient  $\bar{3}m$  [15].

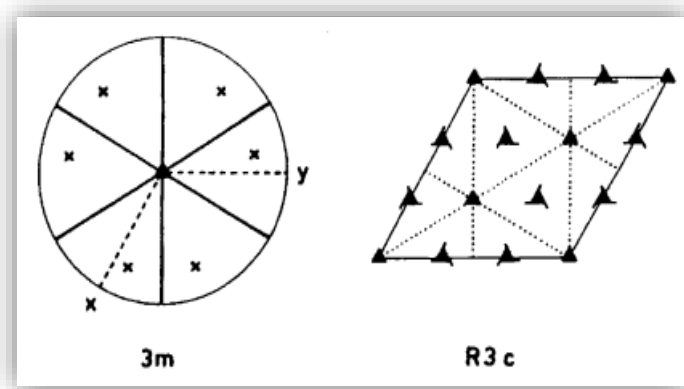


Figure 1 - 5 : Eléments de symétrie du groupe d'espace  $R3c$  et du groupe ponctuel  $3m$  [16]

- ✚ La structure du LN est constituée de plans d'atomes d'oxygènes  $(O^{2-})_3$ , formant autour des cations  $Nb^{5+}$  des octaèdres légèrement distordus (non réguliers).

Dans la phase para-électrique chaque ion Nb occupe le centre d'un octaèdre, tandis que l'ion Li se situe dans un plan d'oxygène. Lorsque la température passe en dessous de la température de Curie ; phase ferroélectrique, tant les ions Li que les ions Nb subissent un petit déplacement parallèle à l'axe z. Les centres d'inversion disparaissent et la symétrie passe de  $\bar{3}m$  à  $3m$  [3] (voir figure 1-6).

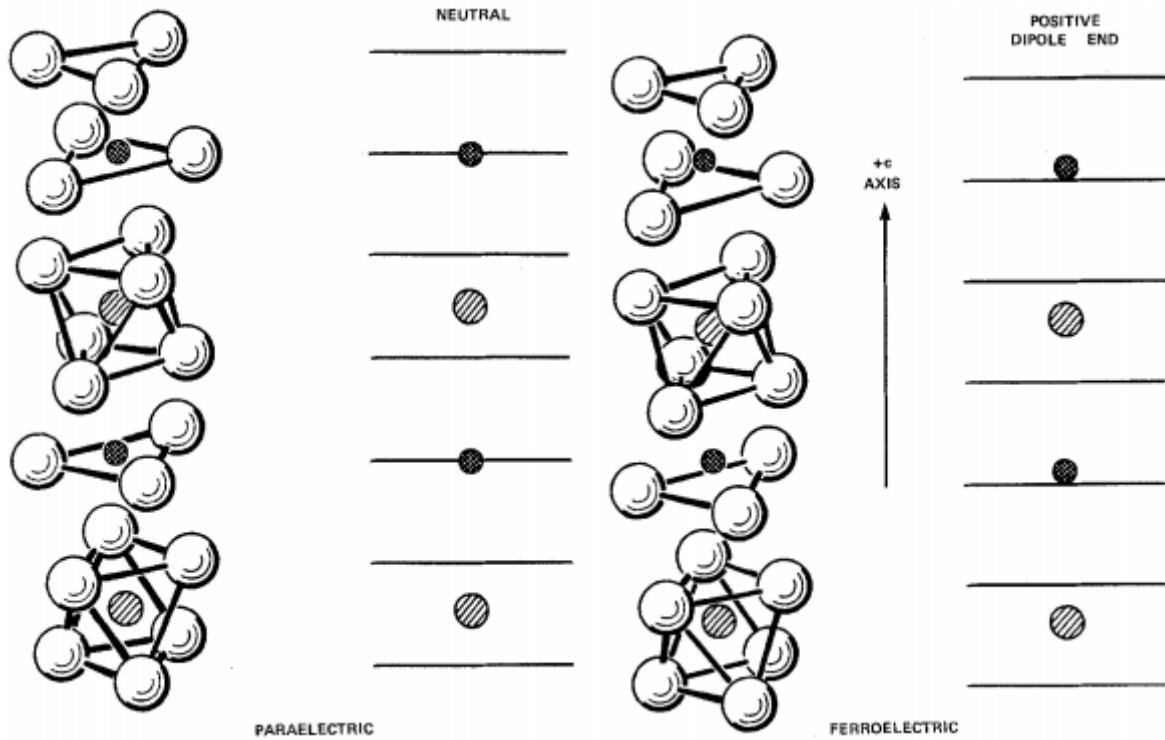


Figure 1 - 6 : Représentation de la phase para-électrique et ferroélectrique du LN. Les plans d'oxygènes sont représentés par des lignes [17]

La figure 1-7 montre que la structure du LN diffère de celle des pérovskites  $ABO_3$  dont la phase para électrique est cubique (par exemple :  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ), bien que la formule chimique soit du même type :

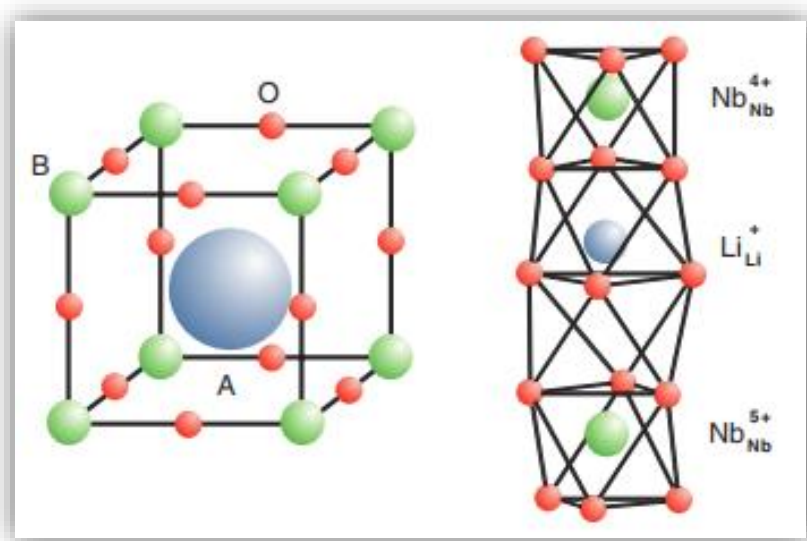


Figure 1- 7 : Comparaison entre l'arrangement d'atomes A, B et d'oxygènes O dans une pérovskite  $ABO_3$  et  $LiNbO_3$  [18]

La figure 1-8, représente les cellules élémentaires primitive et conventionnelle du composé  $\text{LiNbO}_3$ . Dont la cellule primitive est rhomboédrique composée de deux bases atomiques de formule  $\text{LiNbO}_3$  et la cellule conventionnelle est de structure hexagonale contient  $6(\text{LiNbO}_3)$ .

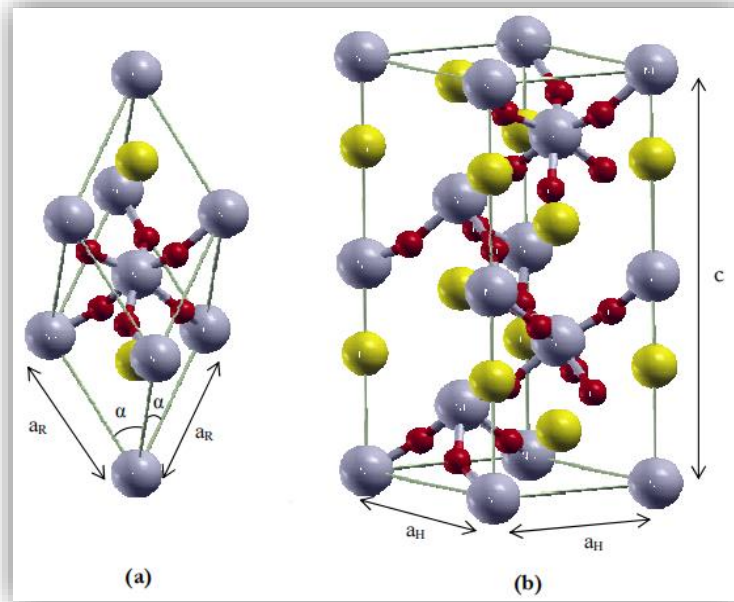


Figure 1 - 8 : (a) Maille primitive rhomboédrique et (b) maille conventionnelle hexagonale du LN [3]

Pour un LN quasi stœchiométrique (NSLN) à température ambiante, *Abrahams et Al* [8] ont déterminé, en utilisant la technique de diffraction des rayons X, les paramètres de la maille hexagonale ( $a_H=5.148\text{Å}$  et  $c=13.863\text{Å}$ ). A partir de ces derniers, les paramètres de la maille rhomboédrique ( $a_R$ ,  $\alpha$ ) peuvent être déduits en utilisant la relation :

$$\begin{cases} a_R = \frac{\sqrt{(3a_H^2 + c^2)}}{3} \\ \alpha = 2 \sin^{-1} \left( \frac{3}{2} \sqrt{3 + \left(\frac{c}{a_H}\right)^2} \right) \end{cases}$$

Ces équations donnent :  $a_R=5.494\text{Å}$ ,  $\alpha=55.687^\circ$

✚ Le niobate de lithium est un cristal de classe  $3m$  dans laquelle existent deux types de sites cristallins : les sites octaédriques et tétraédriques. La figure 1-9 présente alors le schéma de la structure de  $\text{LiNbO}_3$  en précisant les deux sites :

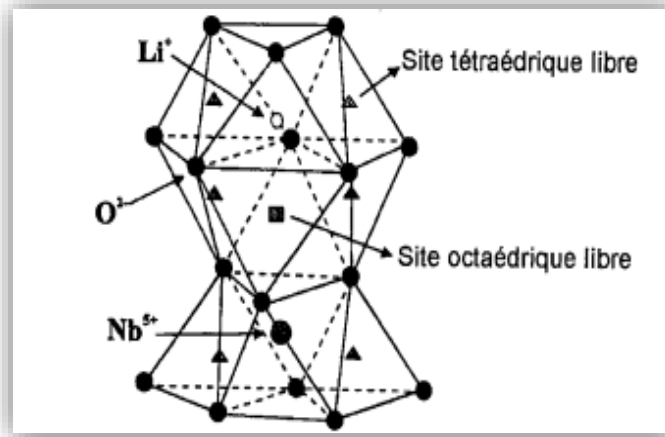


Figure 1 - 9 : Sites possibles de substitution cationique [16]

Les atomes d'oxygène forment une structure hexagonale compacte distordue. Les sites interstitiels octaédriques formés par ces oxygènes sont occupés successivement par un atome de lithium, un atome de niobium et un site vacant, dans la direction de l'axe polaire C.

### 3.2 Défauts structuraux du LiNbO<sub>3</sub>

Un défaut ponctuel peut être l'absence d'un atome (lacune), la présence d'un atome excédentaire hors des sites de réseau (défaut interstitiel), ou encore la présence un atome étranger (ou différent) à la place d'un atome du réseau (défaut substitutionnel).

#### 3.2.1 Défauts intrinsèques

La composition réelle d'un cristal de LN présente généralement, dû à une croissance congruente différente de la composition stœchiométrique, un déficit en lithium et ce déficit est à l'origine de la présence de défauts intrinsèques dans le réseau cristallin. Le déficit en lithium peut être décrit en termes de lacunes des cations de Li<sup>+</sup> ou de Nb<sup>3+</sup> et des lacunes d'oxygènes selon différents mécanismes de compensation de charge [19].

Afin d'expliquer la structure des défauts intrinsèques dans les cristaux de LN nominativement purs trois modèles ont été proposés. Ces modèles sont sous une notation proposée par Kröger et Vink [20]. Elle est très utilisée, notamment pour appliquer la règle de la compensation de charge qui implique que le cristal est électriquement neutre.



On l'écrit sous la forme  $A_B^C$  où A est l'ion considéré, B le site occupé par cet ion et C la charge relative de cet ion par rapport au site d'occupation

- Si la charge relative est négative, on écrit la valeur suivie de ' °
- Si la charge relative est positive, on écrit la valeur suivie de °
- Si la charge relative est nulle, on écrit x ou le plus souvent on s'abstient de mettre un symbole.

### 3.2.1.1 Modèle de lacunes d'oxygènes

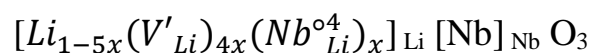
Ce modèle est proposé par Fay [21], la structure des cristaux de LN est donnée par :



La neutralité de charge est assurée par des lacunes d'oxygène. Leur création engendre une diminution de la densité du matériau ainsi que des paramètres de maille. Ce modèle a été exclu suite aux mesures de paramètres de maille et de densité sur des échantillons de LN de composition différente [2].

### 3.2.1.2 Modèle des lacunes de lithium

Lerner [22] propose un autre modèle à cause de la contradiction des résultats obtenus par lui avec le modèle de Fay. Ce modèle est basé sur les vacances de Li.



On explique la non stoechiométrie de LN par un excès de cations de Nb se substituant dans des sites de Li+ (Nb en antisite). La compensation de charge est assurée par des vacances de Li [2].

### 3.2.1.3 Modèle de lacunes de niobium

A l'aide de mesure de rayons X, Abrahams et Martch [23] ont montré que la structure non stoechiométrique peut être décrite par :



On remarque la présence de Nb en antisites ainsi que des vacances de Nb créés pour assurer l'équilibre de charge électrique. Mais la présence d'une lacune de Nb fortement chargée est énergiquement instable comme l'ont montré Donnenberg et ses collaborateurs [24] avec leurs calculs basés sur un modèle dit de coquille. Pour ne pas être en contradiction avec le modèle d'Abrahams et March, ils suggèrent l'existence d'une structure ilménite des régions localisées du LN [2].

### La structure ilménite :

La structure ilménite proposée par KUMADA et ses collaborateurs [25]. L'arrangement des cations suivant l'axe ferroélectrique c suit la séquence suivante : Li Nb Nb Li Li Nb Nb Li... ainsi les Nb en antisites et les vacances de Nb sont perçues comme des vacances de Li. Il est à noter qu'au niveau de la stabilité énergétique, la structure ilménite est proche de la structure idéale de LN.

Les structures décrites précédemment sont résumées sur la figure 1-10, sauf le modèle exclu d'oxygènes.

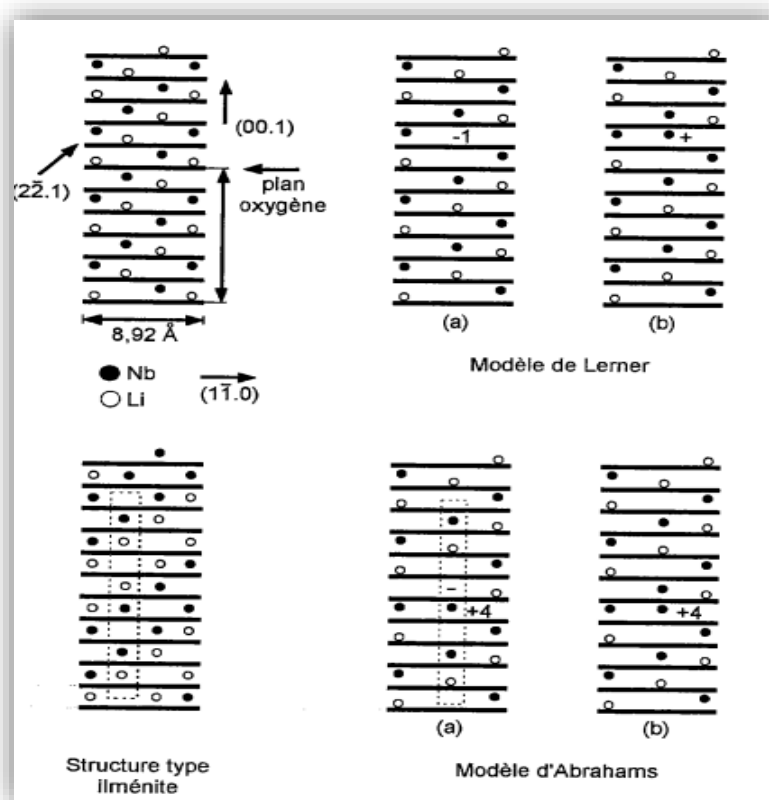


Figure 1 - 10 : Arrangement des cations dans le cas d'une structure idéale, modèle de Lerner et modèle d'Abrahams. La structure ilménite est donnée pour la comparaison [2]

### 3.2.2 Défauts extrinsèques

Le niobate de lithium est un milieu d'incorporation de dopants (introduction volontaire) ou d'impuretés (involontaire). On parle de défauts extrinsèques lorsqu'il s'agit d'éléments autres que ceux constitutifs du matériau. Les défauts extrinsèques sont dus à la présence d'autres éléments que ceux constitutifs de LN (Li Nb O) dans la matrice LN. Ces éléments étrangers peuvent être naturellement présents dans LN et souvent indésirables dans ce cas on parle d'impuretés et on ne peut pas empêcher la présence d'impuretés malgré toutes les précautions prises lors de l'élaboration des cristaux LN [13].

#### 3.2.2.1 Impuretés

Les cristaux de LN ne sont jamais parfaitement purs ; lors de leur croissance des impuretés provenant généralement des poudres de départ ou des creusets, peuvent s'incorporer dans le cristal. On les retrouve sous formes de traces (quelques ppm). Parmi les impuretés, il faut également citer l'hydrogène qui, dans le cristal de LN, forme des liaisons OH, et qui est également à l'origine de certaines propriétés physiques comme l'endommagement optique [26] et la conductivité d'obscurité [27]. Il influence également sur la diffusion du titane dans les guides d'ondes [28,29] et sur la température d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique [30]. L'hydrogène peut s'incorporer en site Li (ce qui permet la réalisation de guides d'ondes par échange protonique), ou en site interstitiel.

Le tableau 1-1 présente les ordres de grandeur d'impuretés trouvés dans différents cristaux de  $\text{LiNbO}_3$  par spectroscopie de masse [31] :

Tableau 1 - 1 : Concentrations d'impuretés trouvées dans des cristaux de  $\text{LiNbO}_3$

Impuretés	Concentration (ppm)	Impuretés	Concentration (ppm)
B	10-50	Ca	1-5
C	100-500	Cr	1-3
F	2-20	Fe	2-10
Na	5-50	Cu	0.5-2
Mg	1-100	Zn	0.5-5
Al	5-50	Mo	2
Si	30-100	W	0.5-3
Cl	50-500	Pt	1-3
K	1-5	Ta	20-100

### 3.2.2.2 Dopants

Le rôle des dopants est généralement l'amélioration des propriétés des matériaux en vue de leurs adaptations à des applications bien spécifiques. Les cristaux de LN supportent un grand nombre de dopants, comme les métaux de transition (Fe, Mn, Cu, Cr...) et les terres rares tels que (Nd, Ho, Tm...) ....

Le dopage des cristaux s'effectue principalement en ajoutant les dopants sous forme d'oxyde au bain de la solution de départ. Un coefficient de distribution effectif  $K_{eff}$  a été déterminé pour définir le rapport entre les concentrations du dopant dans le cristal et dans le bain [13].

Le tableau 1-2 présente quelques dopants du LN avec les coefficients de distribution effectifs :

Tableau 1 - 2 : Coefficients de distribution effectifs des différents dopants du LN

Ion	$Mg^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Co^{2+}$	$Al^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Cr^{3+}$	$Ti^{4+}$
$K_{eff}$	1.2	1.2	1.3	0.2	0.7	1.1	0.7

#### 3.2.2.2.1 L'influence du dopage sur le LN

- ✚ L'addition d'ions tels que  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $In^{3+}$  ou  $Sc^{3+}$  augmente le seuil de dommage optique dans  $LiNbO_3$  ce qui rend le matériau plus facilement utilisable dans des applications en optique non linéaire (O.N.L) [32]
- ✚ l'addition des terres rares (Nd, Er, Po...) a été envisagée dans le but d'utiliser  $LiNbO_3$  dans les applications Laser, surtout après la réalisation du laser  $LiNbO_3:Nd:MgO$  [33] qui à la fois, associe les propriétés laser excellentes du  $Nd^{3+}$  aux caractéristiques électro-optiques et O.N.L de la matrice d'accueil permettant ainsi un Q-switching et un doublage de fréquence automatiques. La large bande de luminescence des cristaux de  $LiNbO_3:Cr$  rend le laser  $LiNbO_3:Nd:MgO$  accordable. Ceci explique l'intérêt renouvelé sur les terres rares et les métaux de transition ces dernières années.
- ✚ Le dopage par des métaux de transition (Fe, Mn, Cu, Cr...) a été étudié dans la recherche de bons matériaux photo réfractifs pour le stockage holographique en volume. Spécialement dans le cas de stockage à deux photons, Von Der Linde et al et Ming et al ont montré que

lorsqu'un état intermédiaire de longue durée de vie comme  $Cr^{3+}$  est introduit dans la matrice de  $LiNbO_3$ , la photosensibilité du matériau augmente considérablement [34,35,36]

## 4 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et la densité de charge électronique.

### 4.1 Structure de bandes d'énergie et densité d'états

La figure 1-11 représente les spectres de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état totale et partielle du système LN, calculées par Moazzem [37] en utilisant La DFT implémentée dans le code CASTEP.

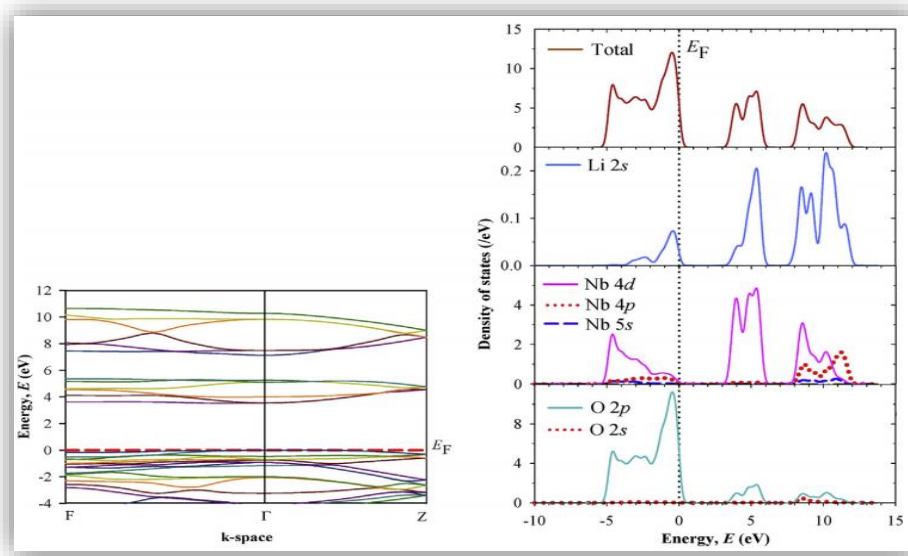


Figure 1 - 11 : Spectres de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état totale et partielle [37]

La valeur calculée de la bande interdite du  $LiNbO_3$  est d'environ 3,45 eV, ce qui montre que le niobate de lithium est semi-conducteur à large gap. Le DOS du  $LiNbO_3$  illustre que le minimum de la bande de conduction (CBM) est composé de l'orbitale Nb-4d et de la contribution des OAs Li-2s. Tandis que le maximum de la bande de valence (VBM) est principalement composé de l'orbitale O-2p. En outre, il illustre également que l'élément Li n'a aucune contribution dans le VBM et le CBM.

## 4.2 Densité de charge électronique

La densité de charge fournit les informations sur le transfert de charges et par conséquent sur la nature ionique ou covalente des liaisons. Elle est présentée dans un plan ou bien selon une direction.

La figure 1-12 représente la densité de charge électronique du niobate de lithium obtenue par Mamoun [3], montre la présence des îlots très localisés sur les sites Li, L'atome O est lié à deux atomes de Nb du plan et l'atome de lithium ne participe pas à la liaison : la densité autour des ions Li est quasi nulle. Donc le cristal est ionique avec une liaison covalente partielle entre les atomes O et Nb.

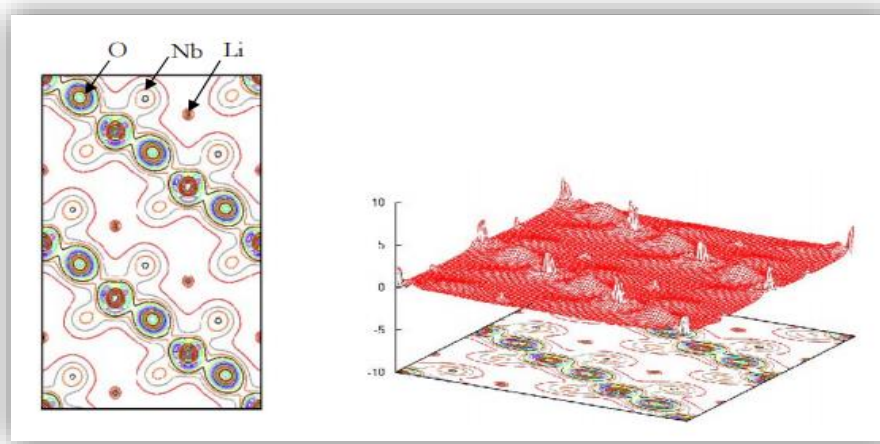


Figure 1 - 12 : Densité de charge électronique obtenue dans le plan illustré en 2D (à gauche) et en 3D (à droite) [3]

## 5 Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau sont intimement liées à ses caractéristiques structurales. L'étude spécifique de ces caractéristiques permet d'optimiser le processus d'élaboration afin de répondre aux exigences de l'optique.

### 5.1 Indices de réfraction

L'appartenance du LN à un système cristallin trigonal fait de lui un cristal uniaxial (c.-à-d. il a deux indices de réfraction principaux : indice ordinaire et extraordinaire notés respectivement  $n_o$  et  $n_e$  qui dépendent de la longueur d'onde et de la température de cristal).

Le cristal de niobate de lithium est un cristal biréfringent négatif, son indice ordinaire est supérieur à l'indice extraordinaire ( $n_o > n_e$ ). La dispersion de ces indices est donnée par des équations de Sellmeier (voir tableau 1-3).

La figure 1-13 illustre la dispersion des indices  $n_o$  et  $n_e$  pour un CLN (LN Congruent) et d'un SLN (LN Stœchiométrique), à température ambiante, en fonction de la longueur d'onde :

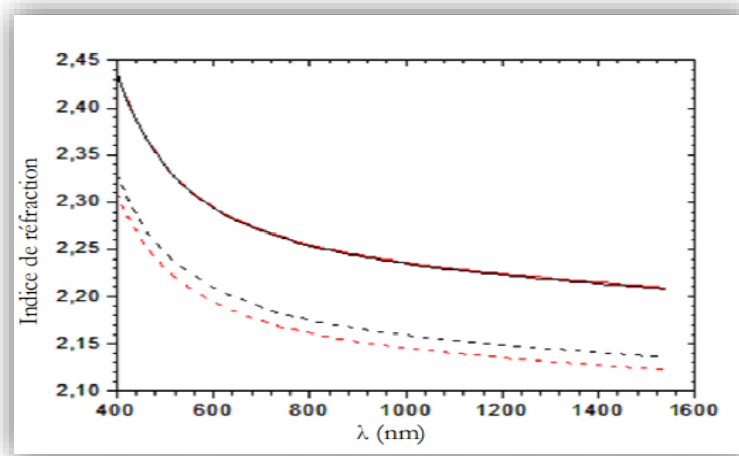


Figure 1 - 13 : Courbes de dispersion des indices de réfraction ordinaire  $n_o$  (lignes continues) et extraordinaire  $n_e$  (lignes pointillées) du LN congruent (en noir) et stœchiométrique (en rouge) [38]

Pour l'indice ordinaire  $n_o$ , la différence entre le CLN (LN congruent) et le SLN (LN stœchiométrique) ne dépasse pas  $10^{-3}$ . Par contre l'indice extraordinaire  $n_e$ , la différence est plus grande ; il décroît de  $10^{-2}$  de la convergence vers la stœchiométrie. On peut conclure que  $n_o$  varie très peu en fonction de la longueur d'onde comparé à  $n_e$  et ce quelle que soit la composition.

## 5.2 Transmission

Le graphe de la figure 1-14 montre la courbe de transmission d'un échantillon pur de LN de 6 mm d'épaisseur.

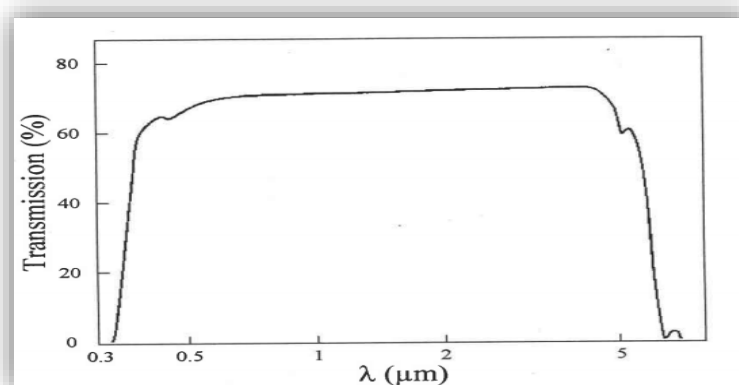


Figure 1 - 14 : Courbe de transmission d'un cristal pur de LN d'épaisseur 6mm [8]

On remarque que les cristaux purs de niobate de lithium sont transparents de 0,4 à 5  $\mu\text{m}$ .

✚ Dans le tableau 1-3, nous avons regroupé les caractéristiques optiques du niobate de lithium obtenues de la littérature :

Tableau 1 - 3 : Propriétés optiques de  $\text{LiNbO}_3$  [39]

<b>Propriétés optiques</b>	
<b>Domaine de transparence</b>	420-5200 nm
<b>Indice de réfraction A 25°C</b>	$n_e = 2.146, n_o = 2.220$ à 1300 nm $n_e = 2.156, n_o = 2.322$ à 1064 nm $n_e = 2,1719, n_o = 2,2507$ à 840 nm $n_e = 2.203, n_o = 2.286$ à 632.8 nm
<b>Equations de Sellmeier</b>	$n_o^2(\lambda) = 4.9048 + 0.11768 / (\lambda^2 - 0.04750) - 0.027169\lambda^2$ $n_e^2(\lambda) = 4.5820 + 0.099169 / (\lambda^2 - 0.04443) - 0.021950\lambda^2$
<b>Coefficients électrooptiques</b>	$r_{13} = 8.6$ pm/V $r_{33} = 30.8$ pm/V $r_{22} = 3.4$ pm/V $r_{15} = 28$ pm/V
<b>Coefficients piézoélectriques</b>	$d_{31} = -0.85$ pC/N $d_{33} = 6.0$ pC/N $d_{22} = 20.8$ pC/N $d_{15} = 69.2$ pC/N
<b>Coefficient pyroélectrique</b>	$p_3 = -4 \times 10^{-5} \text{C/m}^2/\text{K}$ à 25 °C
<b>Coefficients NLO</b>	$d_{33} = 34.4$ pm/V $d_{31} = d_{15} = 5.44$ pm/V $d_{22} = 2.76$ pm/V
<b>Dureté (échelle Mohs)</b>	5
<b>Domage optique</b>	300 MW/cm <sup>2</sup> à 1064 nm
<b>Homogénéité optique</b>	$\sim 5 \times 10^{-5} / \text{cm}$

## 6 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques sont également liées à des propriétés thermodynamiques telles que la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion.



Les constantes élastiques sont des propriétés fondamentales des matériaux solides. Elles décrivent la réponse d'un matériau aux forces externes appliquées, sont aussi utilisées pour décrire les propriétés mécaniques des solides.

Pour un système cristallin trigonal, 21 constantes de rigidité élastique indépendantes se réduisent à sept composantes ( $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{14}$ ) en raison de la présence de la symétrie entre les tenseurs de contrainte et de déformation.

Le tableau 1-4 représente les constantes élastiques à la pression externe  $P=0$  du LN :

Tableau 1 - 4 : Constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) [37]

$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{14}$
205.69	238.34	65.81	70.3	69.28	72.15	12.38

## 7 Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons présenté une synthèse des résultats obtenus sur le matériau  $\text{LiNbO}_3$ . Où nous avons représenté les différentes propriétés : structurales, telles que la structure cristalline et les défauts intrinsèques et extrinsèques du niobate de lithium, électroniques résumées dans la structure de bandes d'énergie, la densité d'état et la densité électronique. Nous avons finalisé notre recherche bibliographique par les propriétés optiques de  $\text{LiNbO}_3$  représentées par la transmittance et les indices de réfraction et les propriétés élastiques représentées par les constantes élastiques.

Il ressort que ces différentes propriétés de niobate de lithium mentionnées dans cette recherche bibliographique lui permis d'être un bon candidat pour plusieurs applications dans différents domaines.

## *Chapitre 2 : Approches théoriques*

### 1 Introduction

Pour une compréhension fondamentale des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,... des molécules et des matériaux.

L'approximation de Hartree-Fock, a été basée au premier lieu sur l'approximation de Born-Oppenheimer (B.O). Elle repose sur le fait que le mouvement du noyau est négligeable par rapport à ce de l'électron. Ce qui permis une séparation des dynamiques nucléaire et électronique.

L'approximation de la fonctionnelle de la densité DFT a reconsidérée tous les paramètres de la résolution de l'équation de Schrödinger en fonction de la densité de charge, a permet de faire intervenir le terme d'échange-corrélation dans les études théoriques. les corrélations électroniques préalablement négligées dans le cadre de l'approximation de Hartree et même celle de Hartree-Fock.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les méthodes théoriques les plus populaires, approches et formalismes comprises dans les calculs ab initio, la méthode de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. Nous présenterons à la fin le programme de calcul « CRYSTAL » utilisé pour la réalisation de notre étude.

### 2 Equation de Schrödinger d'un cristal

Pour comprendre les propriétés des matériaux il faut étudier le système de particules élémentaires. Le problème théorique est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions +électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [40] :

$$H\Psi=E\Psi\dots\dots (II.1)$$

Avec :

H : l'opérateur hamiltonien exact d'un cristal

$\Psi$  : La fonction d'onde du système

E : l'énergie totale du système

L'hamiltonien exact du système (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) selon l'équation suivante :

$$H = T_e + T_N + V_{N-e} + V_{e-e} + V_{N-N} \dots \quad (\text{II.2})$$

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 - \sum_{i,j}^{n,N} \frac{Z_j}{\vec{r}_i - \vec{R}_j} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \frac{1}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{1}{\vec{R}_i - \vec{R}_j} \dots \quad (\text{II.2})$$

D'où :

$T_e$  : Opérateur énergie cinétique des électrons

$T_N$  : Opérateur énergie cinétique des noyaux

$V_{N-e}$  : Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre n-e

$V_{e-e}$  : Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre e-e

$V_{N-N}$  : Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre n-n

### 3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus grande à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques [41].

L'équation de Schrödinger est donc réécrite sous forme de deux équations :

$$H_N \Psi_N = E_N \Psi_N \dots \dots \dots (\text{II.3})$$

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \dots \dots \dots (\text{II.4})$$

L'hamiltonien total peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivant :

$$H_{tot} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \dots \dots \dots (\text{II.5})$$

L'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{tot} = E_e + E_N \dots \dots \dots (\text{II.6})$$

L'expression exacte de  $E_{tot}$  est toujours impossible. Cependant il est possible de déterminer l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant au principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie.

## 4 L'approximation de Hartree-Fock

Pour un système atomique poly électronique, l'approximation de Hartree-Fock, suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux, c'est le champ self consistant de Hartree. On ramène le système complexe de N électrons à un système d'un seul électron. L'Hamiltonien s'écrit alors, comme une somme des Hamiltoniens décrivant un seul électron [42,43] :

$$H = \sum H_i \dots \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \dots \dots \quad (\text{II.8})$$

et

$$U_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_K \frac{ZKe^2}{4\pi\epsilon|r_i-r_k|} \dots \dots \quad (\text{II.9}) \quad \text{et} \quad V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon|r_i-r_j|} \dots \quad (\text{II.10})$$

La fonction d'onde du système électronique entier est exprimée comme le produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i \Psi(r_i) \dots \dots \quad (\text{II.11})$$

En appliquant le principe variationnel et les multiplicateurs de Lagrange, on trouve :

$$E_e = \sum_i E_i \dots \quad (\text{II.12})$$

La fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger doit être antisymétrique, Pour remédier à cela, Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, ou la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_n(r_1)\Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{bmatrix} \dots \dots \quad (\text{II.13})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  : facteur de normalisation

## 5 SCF-LCAO-HF Périodique

Pour un système périodique les fonctions d'onde  $\phi_i$  sont définies comme une fonction d'orbitale cristalline (O.C) mono électronique exprimée à l'aide de l'approximation LCAO par la relation [44] :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\omega} a_{\omega i} \varphi_{\omega}(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\omega}) \dots \dots \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$\varphi_{\omega}$  : La  $\omega^{\text{ème}}$  orbitale de l'atome de vecteur position  $\vec{S}_{\omega}$

$$\Omega = (n, l, m)$$

$\vec{r}$  : Vecteur position de l'électron par rapport à la cellule

$\vec{g} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$  : Vecteur de translation du réseau direct et vecteur position de la cellule de référence

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  : Vecteurs de translation fondamentaux du réseau direct

$\vec{S}_{\omega}$  : Vecteur position de l'atome dans la cellule de référence

✚ Dans le réseau réciproque les O.C sont définies dans une base de fonction de Bloch par les relations :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\omega, \vec{g}} a_{\omega i}(\vec{k}) \varphi_{\omega}(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\omega}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \dots \dots \quad (\text{II.15})$$

Les valeurs du vecteur  $\vec{k}$  dans la zone de Brillouin sont limités à certains points  $\vec{k}_l$  dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (IFBZ) qui sont appelés les points spéciaux.

L'OC exprimée en points  $\vec{k}_l$  est la suivante :

$$\varphi_i(\vec{k}_l, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\omega, \vec{g}} a_{\omega i}(\vec{k}_l) \varphi_{\omega}(\Omega, \vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\omega}) e^{i\vec{k}_l \cdot \vec{g}} \dots \dots \quad (\text{II.16})$$

Avec :  $\vec{k}_l = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$

✚ l'équation de Schrödinger est réécrite sous la forme :

$$F(\vec{k})A(\vec{k}) = S(\vec{k})A(\vec{k})E(\vec{k}) \dots \dots \quad (\text{II.17})$$

$F(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} F(\vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}}$  : La matrice de Fock dans le réseau réciproque

$A(\vec{k})$  Matrice des vecteurs propres  $a_{\omega i}(\vec{k})$  de l'approximation LCAO

$S(\vec{k})$  Matrice de recouvrement entre les fonctions de Bloch

$E(\vec{k})$  Matrice énergie diagonale

La résolution de ce type d'équation est par la méthode itérative SCF, représentée par l'algorithme du programme CRYSTAL (figure2-3).

## 6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1927 qui ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique. Ensuite elle a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964 puis Kohn et Sham en 1965. Cette méthode présente l'avantage d'introduire directement dans les formules le terme de la corrélation négligé par la méthode de HF.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, cette dernière remplace la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. Elle consiste à réduire le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions [45]. Elle permet aussi en substance de réduire le problème complexe d'un gaz d'électrons interagissant fortement (en présence de noyaux atomiques), au problème plus simple de l'évolution d'un seul électron circulant dans un potentiel effectif non local. C'est le cas de la plupart des études actuelles par calculs de premier principe.

### 6.1 Approximation de Tomas-Fermi

En 1927 Tomas et Fermi ont exprimé l'énergie total d'un gaz inhomogène d'électrons uniquement en fonction de la densité électronique à partir de la densité connue à l'époque qui est celle d'un gaz homogène. L'énergie totale d'un tel système s'exprime alors comme [46] :

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \dots \text{(II.18)}$$

Avec  $\varepsilon_i$  : L'énergie de l'élément i calculée pour une densité qui considère le gaz localement homogène

Et :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \dots \text{(II.19)}$$

L'énergie cinétique d'un gaz homogène s'écrit en fonction de l'énergie de Fermi  $E_f$  comme

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \dots \text{(II.20)}$$

L'énergie totale de Tomas Fermi est :

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr \dots \text{(II.21)}$$

## 6.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

### 6.2.1 Théorème 1

L'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique  $\rho$  pour un potentiel externe donné  $V$  :

$$E = E[\rho(r)] \dots \text{(II.22)}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie [47].

Dans le cas d'un système à  $N$  électrons, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{n-e}[\rho(r)] \dots \text{(II.23)}$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \dots \text{(II.24)}$$

Et :

$$V_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \dots \text{(II.25)}$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés dans un fonctionnel dite de Hohenberg et Kohn  $F_{HK}$  qui contient le fonctionnel de l'énergie cinétique électronique et le fonctionnel de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \dots \text{(II.26)}$$

Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles sont inconnues. Nous savons qu'à travers la densité de l'état fondamental on peut décrire toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ?

### 6.2.2 Théorème 2

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle ; la densité qui lui est associée correspond à la densité exacte de l'état fondamental

$$E[\rho_0] = \min E[\rho(r)] \dots \text{(II.27)}$$

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à minimiser la fonctionnelle  $E[\rho(r)]$  c'est-à-dire :

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = 0 \dots \text{(II.28)}$$



Donc ces deux théorèmes offrent un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique comme variable principale.

### 6.3 Equations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn et Sham [48], publiées en 1965, permettent de rendre la DFT un outil pratique. Ils constituent une méthode pratique pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental. Kohn et Sham ont introduit la notion d'un système fictif de N électrons indépendants. L'introduction de ce système fictif doit maintenir la même densité électronique du système dans son état fondamental. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues.

Déterminer l'état fondamental du système revient à résoudre les équations aux valeurs propres de Kohn-Sham :

$$[V_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}[\rho(r)]]\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \dots \text{(II.29)}$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_H = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \dots \text{(II.30)}$$

Et le potentiel d'échange et corrélation

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots \text{(II.31)}$$

La somme des trois termes constitue le potentiel effectif :

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + V_H + V_{xc} \dots \text{(II.32)}$$

L'expression  $E_{xc}$  est l'énergie d'échange et corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets des corrélations dues à la nature quantique des électrons.

### 6.4 Fonctionnelle d'échange et corrélation :

La Fonctionnelle d'échange et corrélation doit tenir compte, en plus du calcul auto-cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non-interactif et le système réel.

En générale, la fonctionnelle d'échange-corrélation est écrite comme la somme d'une fonctionnelle d'échange et d'une fonctionnelle de corrélation par la relation suivante :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \dots \text{(II.33)}$$

Avec la fonctionnelle d'échange :

$$E_x[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(r_1)\rho_x\rho_1(r_1,r_2)}{r_{12}} dr_1r_2\dots\dots (II.34)$$

Et la fonctionnelle de corrélation :

$$E_c[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(r_1)\rho_c\rho_1(r_1,r_2)}{r_{12}} dr_1r_2\dots\dots (II.35)$$

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations, les plus utilisées parmi elles sont l'approximation de la densité locale (LDA) et là l'approximation du gradient généralisé (GGA). Que nous traiterons dans ce qui suit.

### 6.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la Densité locale (LDA: Local Density Approximation) est basée sur le model du gaz uniforme d'électrons. Cette approche remplace donc le potentiel d'échange-corrélation à chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons de densité.

L'énergie d'échange-corrélation est donnée par [49] :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} [\rho(r)] d^3r\dots\dots (II.36)$$

Ou  $\varepsilon_{xc}$  correspond à l'énergie d'échange-corrélation par électron, pour d'un gaz d'électrons homogène (uniforme).

L'approximation de la densité locale LDA consiste à considérer comme une fonctionnelle locale de la densité électronique c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en  $r$ . L'énergie d'échange et de corrélation locale peut ensuite être décomposée en deux termes correspondant respectivement à l'énergie d'échange locale et l'énergie de corrélation locale :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \dots\dots (II.37)$$

L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle formulée par Dirac [50] :

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} d^3r\dots\dots (II.38)$$

Et le potentiel de corrélation est définit par :

$$V_C(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr} \dots\dots (II.39)$$

Ou  $\varepsilon_c(r_s)$  : l'énergie de corrélation et  $r_s$  un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité  $\rho$  :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \dots \dots \dots \text{(II.40)}$$

### 6.4.2 L'introduction du spin dans l'approche LDA

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (**LSDA**), où l'énergie d'échange- corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow] d^3r \dots \dots \dots \text{(II.41)}$$

La LSDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique des paramètres de maille et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

### 6.4.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) est une manière d'améliorer la LDA afin de décrire mieux un système inhomogène par une densité homogène, en introduisant une combinaison entre les termes locaux et en gradient dans l'équation.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] dr \dots \dots \text{(II.42)}$$

Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \dots \dots \dots \text{(II.43)}$$

L'approximation GGA donne des résultats relativement meilleurs pour des matériaux présentant des variations spatiales de la densité électronique, mais conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition).

### 6.4.4 Les fonctionnelles hybrides

La construction des fonctionnelles hybrides a constitué un bon avancement dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non local à travers l'utilisation du terme exact de l'énergie d'échange.

Ces fonctionnelles comportent un certain pourcentage de l'échange non local Hartree-Fock, l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{hybride} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{LDA} + b E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + c E_c^{GGA} \dots \dots \dots (II.44)$$

### 6.4.4.1 B3LYP

La B3LYP est actuellement la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. B3LYP signifie Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr et est décrite comme [51] :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_X^{LDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x E_X^{B88} + a_c E_c^{LYP} + (1 - a_c) E_c^{VWN} \dots \dots \dots (II.45)$$

Avec les paramètres expérimentaux :

$$a_0 = 0.20, a_x = 0.72, a_c = 0.81$$

## 7 Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes qu'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \dots \dots \dots (II.46)$$

Où les  $\phi_j(\vec{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimise l'énergie totale. La résolution de ces équations pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative comme suit :

On commence par injecter la densité de charge initiale ***pin*** pour diagonaliser l'équation séculaire :  $(H - \epsilon_j S) C_j = 0$

Avec : ***H*** représente la matrice hamiltonienne et ***S*** la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ***pout*** est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ***pin*** et ***pout*** de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^j + \alpha \rho_{out}^j$$

*j* représente la *j*ème itération et ***α*** un paramètre de mixage.

Le cycle d'itération auto-cohérent peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée. On peut le présenter par le schéma ci-après :

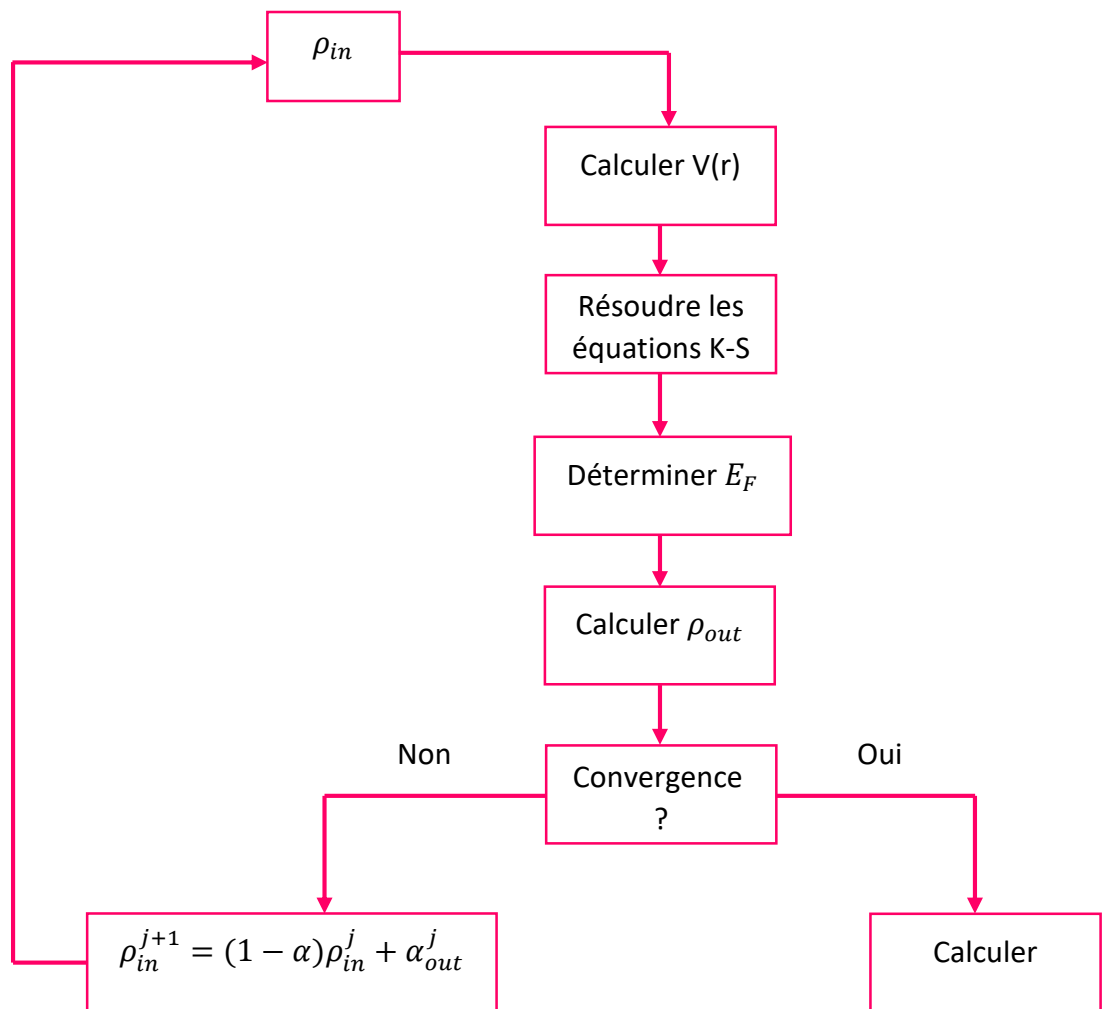


Figure 2 - 1 : Algorithme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la DFT [52]

## 8 Les bases d'orbitales atomiques

La méthode LCAO exprime les orbitales moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaires d'orbitales atomiques centrées sur chaque noyau, bien que, nous le verrons, ces fonctions peuvent n'avoir que de lointains rapports avec les véritables fonctions d'onde des atomes.

Le choix de la base a une forte influence sur le temps de calcul et la précision des résultats obtenus. Plus la base sera étendue, plus elle ressemblera aux orbitales atomiques, meilleurs seront les résultats numériques. Toutefois, les calculs seront également plus longs, sans parfois que le gain en précision soit remarquable.

### 8.1 Orbitales type Slater (STO)

Les fonctions de Slater [53] sont directement inspirées des solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes. Elles ont comme expression générale :

$$\Phi_{n,l,m}^S = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \dots\dots (II.47)$$

$r, \theta, \varphi$  : coordonnées sphériques qui repèrent la position de l'électron par rapport au noyau

$n, l, m$  : nombres quantiques principal, azimutal et magnétique

$\alpha$  : constante déterminée à l'aide des règles empiriques

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  : Harmonique sphérique de la partie angulaire des solutions de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes

### 8.2 Orbitales type Gaussienne (GTO)

Les fonctions Gaussiennes sont utilisées pour les systèmes poly électroniques, proposées par Boys [54] sous la forme :

$$\Phi_{i,j,k}^G(x, y, z) = N x^i y^j z^k e^{-\zeta r^2} \dots\dots (II.48)$$

Ou :  $i, j, k$  sont des nombres entiers simulant les nombres quantiques  $n, l, m$ ,  $N$ : le facteur de normalisation et  $\zeta$  est l'exposant de la gaussienne.

### 8.3 Base minimale STO-nG

Une base **STO-nG** est une base minimale pour laquelle une orbitale de type Slater (STO) est représentée par  $n$  fonctions gaussiennes primitives ;  $n$  prendait à l'origine des valeurs comprises entre 2 et 6 [55]. Si on parle de la base STO-3G, dans ce cas une orbitale de Slater approximée par 3 fonctions gaussiennes. Elle peut être utilisée pour obtenir rapidement les représentations des OM (voir figure 2-2).

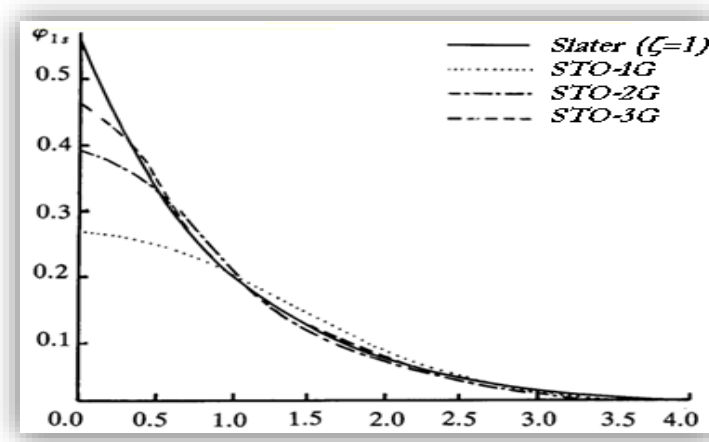


Figure 2 - 2 : Approximation d'une fonction de Slater par une, deux et trois gaussiennes [56]

### 8.4 Bases ECP (Effective Core Pseudo-Potential)

C'est une base de valence avec un potentiel de cœur. Dans ce type de base, on remplace l'influence des électrons de cœur par un potentiel effectif et on définit une base de fonction uniquement pour les électrons de valence.

La forme du potentiel effectif est la somme de trois contributions :

$$W_{ps} = C + W_0 + SL \dots \dots \dots \text{(II.49)}$$

Dans laquelle :  $C = \frac{-Z_n}{r} \dots \dots \text{(II.50)}$

$$W_0 = \sum_{k=1}^M r^{nk} C_k e^{-\alpha_k r^2} \dots \dots \dots \text{(II.51)}$$

$$SL = \sum_{i=0}^3 \left\{ \sum_{k=1}^{N_l} r^{nkl} C_{kl} e^{-\alpha_{kl} r^2} \right\} P_l \dots \text{(II.52)}$$

$Z_n$  : est la charge effective du nucléon

$l$  : le nombre quantique angulaire et  $P_l$  un opérateur de projection.

$M, n_k, \alpha_k, N_l, n_{kl}, C_{kl}, \alpha_{kl}$  sont les paramètres de potentiel effectif.

✚ Dans la littérature on trouve plusieurs types de bases ECP à titre d'exemple :

- Hay and Wadt à large cœur
- Hay and Wadt à petit cœur
- Bases de Durand et Barthelat
- Bases libres de Stuttgart-Dresden

## 9 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch stipule que : toute fonction d'onde mono électronique d'un réseau cristallin  $\phi_{\vec{k}}^n$  peut être exprimée comme le produit d'une onde plane  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  et une fonction de même périodicité que le potentiel périodique  $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  :

$$\phi_{\vec{k}}^n = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \dots \dots \dots \text{(II.53)}$$

Avec :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \dots \dots \dots \text{(II.54)}$$

Où  $k$  représente un vecteur d'onde du réseau réciproque du cristal et  $n$  correspond à l'indice de bande [57].

## 10 Procédure d'intégration dans la première zone de Brillouin

Pour calculer l'énergie de système il faut intégrer la zone de Brillouin, d'où l'expression est la suivante :

$$I = \frac{1}{V} \int f(\vec{k}) d\vec{k} \dots \text{(II.55)}$$

Avec :

$f(\vec{k})$  : Une fonction périodique

$\vec{k}$  : Un vecteur d'onde invariant par rapport au groupe de symétrie ponctuelle

V : le volume de la zone de Brillouin

L'intégral sera égal à :

$$I = \frac{1}{V} \int f(\vec{k}) d\vec{k} = \sum_{i=1}^N \omega_i f(\vec{k}_i) \dots \text{(II.56)}$$

Les points  $\vec{K}_i$  de nombre N appartiennent à IFBZ et  $\omega_i$  représente le poids de  $f(\vec{k})$  dans FBZ

avec :  $\sum_{i=1}^N \omega_i = 1$

La fonction périodique  $f(\vec{k})$  est définie dans la base de la méthode des ondes planes par :

$$f(\vec{k}) = \sum_{m=0}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}) \dots \dots \text{(II.57)}$$

Les points spéciaux  $\vec{K}_i$  forment un réseau de Monkhorst dans le réseau réciproque. Les vecteurs de translation fondamentaux de ce réseau sont définis à partir des vecteurs de translation  $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$  du réseau réciproque par la relation  $(\frac{\vec{a}_1^*}{S_1}, \frac{\vec{a}_2^*}{S_2}, \frac{\vec{a}_3^*}{S_3})$ .  $S_1, S_2$  et  $S_3$  sont les coefficients de Monkhorst. [58]

## 11 L'analyse de population de Mulliken

C'est une analyse quantitative proposée pour évaluer les charges totales des atomes et des couches atomiques ainsi que les charges de recouvrement entre les orbitales atomiques, ...etc.

Le nombre total des électrons d'une orbitale  $\chi_\mu(\vec{r})$  est donnée par :

$$n = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu, \nu} \int \chi_\mu(\vec{r}) \chi_\nu(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu, \nu}^N P_{\mu, \nu} S_{\mu, \nu} \dots \text{(II.58)}$$

$P_{\mu, \nu}$  et  $S_{\mu, \nu}$  sont les éléments de matrice densité et de recouvrement respectivement.



Elle permet d'obtenir des informations quantitatives sur la nature de la liaison entre les atomes de la molécule ou d'un système périodique [59].

### 12 Présentation du programme CRYSTAL

C'est un programme pour l'étude des systèmes moléculaires ou solides cristallins. Il calcule la structure électronique des systèmes périodiques par l'approximation de Hartree Fock ou bien la fonctionnelle de la densité DFT.

Le programme peut gérer automatiquement la symétrie spatiale (230 groupes d'espaces, 80 groupes de plans bilatéraux, 99 groupes de barres, 45 groupes de points sont disponibles) [60].

Le code peut être utilisé pour effectuer des études cohérentes des propriétés physiques et chimiques des molécules, des polymères, des nanotubes, des surfaces et des solides cristallins.

CRYSTAL permet de déterminer les caractéristiques suivantes :

- La structure de bande, la densité d'état
- La densité de charge électronique, le gradient de densité de charge
- Les facteurs de structures par rayons X
- L'analyse de la population de Mulliken, l'analyse topologique de la densité de charge
- La distribution des moments d'électrons, les profils de Compton et les quantités liées
- Localisation des orbitales cristallines
- Les facteurs de forme réciproques
- La constante diélectrique optique
- La piézoélectricité par l'approche des orbitales localisées
- Le potentiel électrostatique, le champ électrique et son gradient

Le programme CRYSTAL est structuré en trois Blocks :

**Block 1** : les données géométriques.

**Block 2** : Réservé aux bases d'OA de tous les éléments non équivalents du block1.

**Block 3** : Potentiel et conditions de calcul SCF-LCAO.

Le programme CRYSTAL est représenté comme suit [61] :

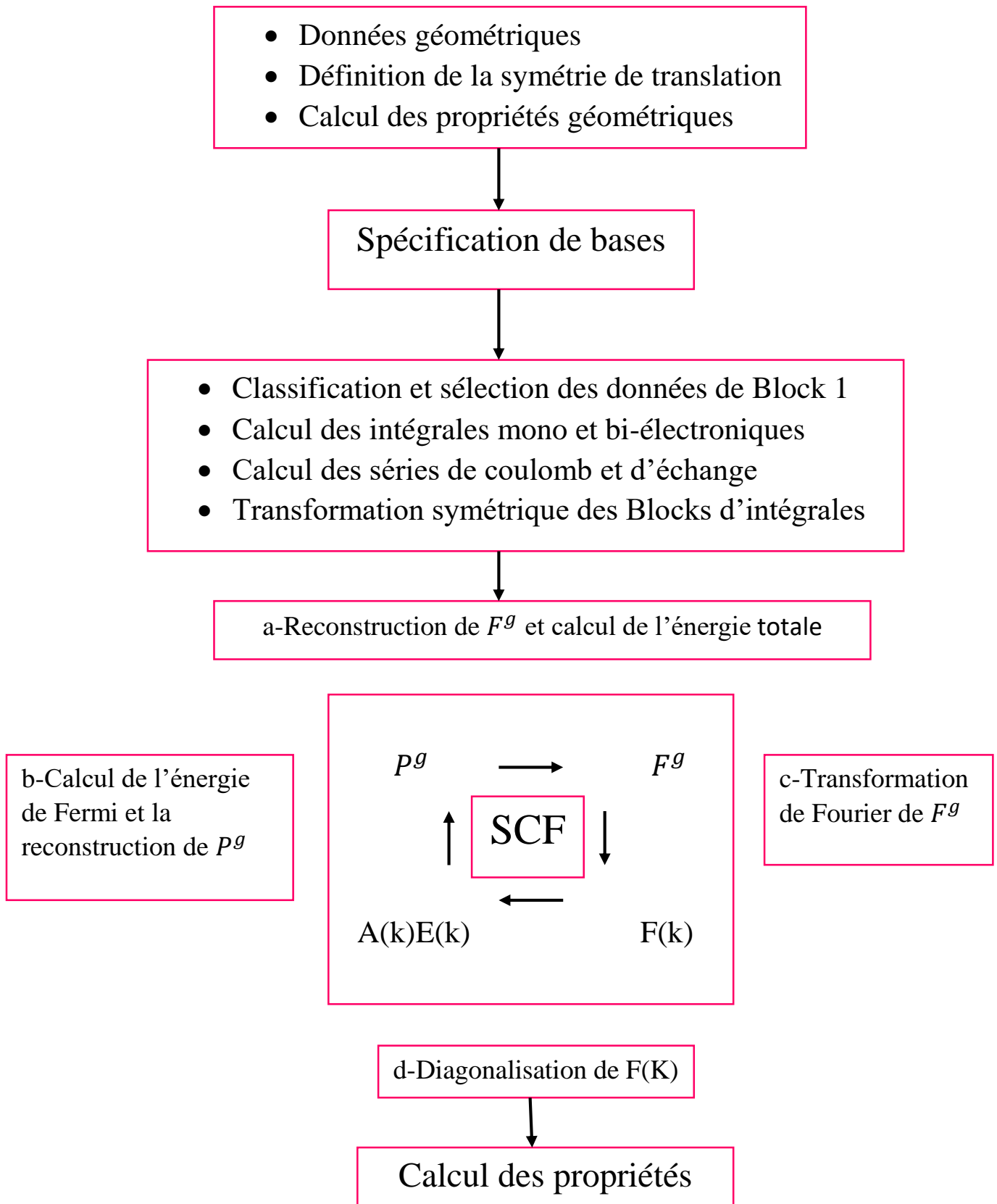


Figure 2- 3 : Schéma représentatif du programme CRYSTAL.  $P^g$  et  $F^g$  représentent respectivement la matrice de densité et de Fock.  $G$  un vecteur du réseau direct

L'algorithme de SCF qui permet la résolution de l'équation matricielle de Fock de type FC=SCE implémenté dans le programme CRYSTAL est représenté sur la figure 2-4 :

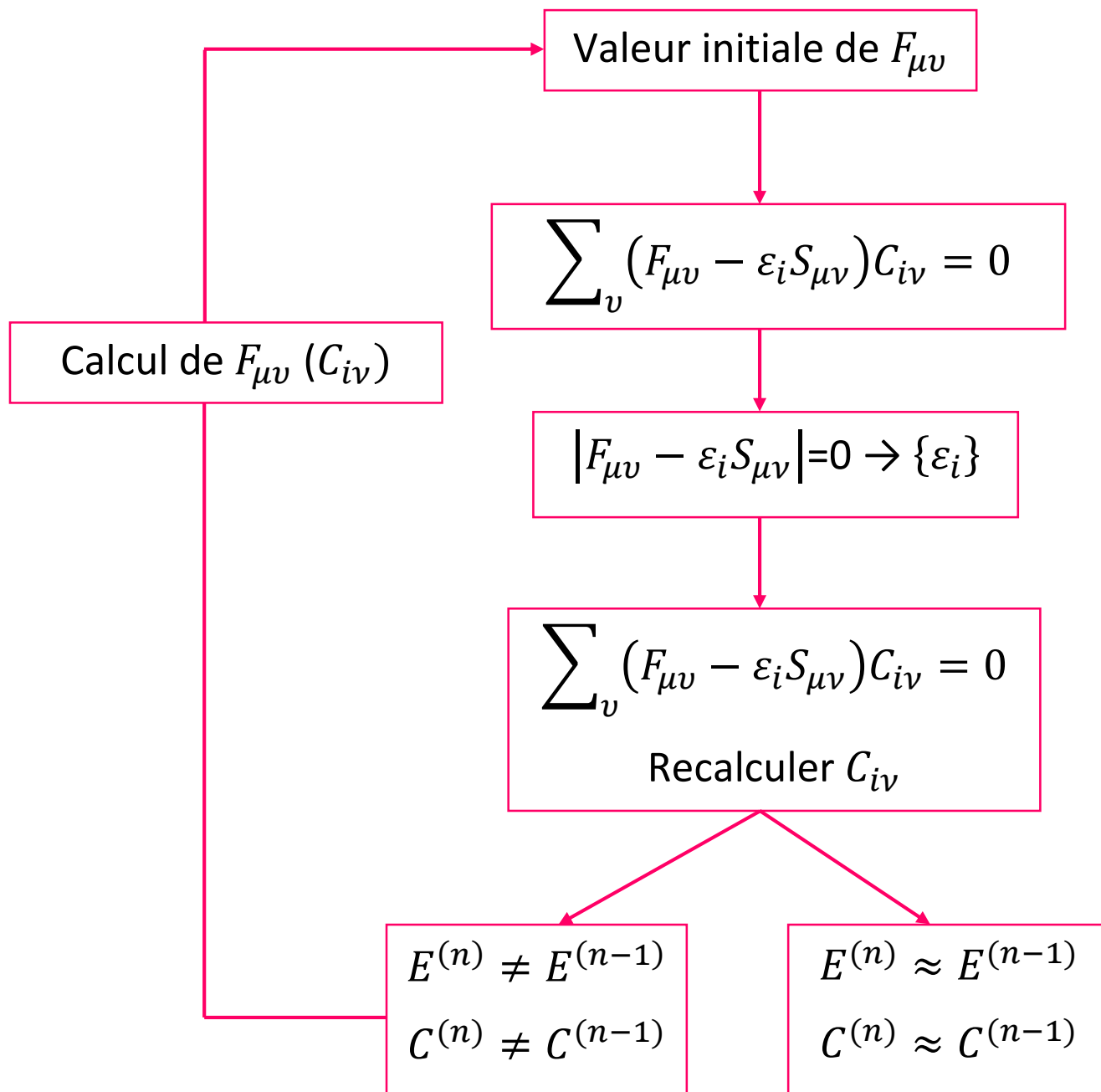


Figure 2 - 4 : Algorithme de SCF implémenté dans le programme CRYSTAL [61]

## 13 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre un aperçu sur la méthodologie suivie dans notre étude théorique en utilisant le programme CRYSTAL. Notre focalisation est sur la méthode SCF-LCAO-DFT périodique avec le potentiel d'échange-corrélation représenté par la fonctionnelle hybride B3LYP.

## *Chapitre 3 : Résultats et discussion*

### 1 Introduction

Comme l'intitulé du mémoire l'indique, le but de cette étude est de déterminer les propriétés structurales et électroniques de niobate de lithium. Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus par un calcul SCF-LCAO-DFT périodique. Le chapitre comprend les parties suivantes :

Après une présentation des détails de calcul, nous présentons les propriétés structurales, telles que les paramètres de relaxation et de reconstruction qui caractérisent la structure optimale obtenue après optimisation des conditions de calculs. Les propriétés électroniques représentées par une analyse des diagrammes de la structure de bandes d'énergie, de la densité d'état totale DOS, locale LDOS et partielle PDOS. Enfin, une discussion par le biais de la comparaison de nos résultats à ceux trouvés par d'autres travaux théoriques et expérimentaux de la littérature. Le chapitre est finalisé par une conclusion

### 2 Modèle géométrique et détails de calcul

Nous avons utilisé au cours de cette étude un calcul SCF-LCAO-DFT périodique à l'aide du code de calcul CRYSTAL17, installé au cluster de l'université de Pau et des pays de l'Addour. En se basant sur le minimum de l'énergie totale et du temps de calcul.

Obtenir une structure optimale nécessite une optimisation de l'énergie totale à un temps de calcul minimal.

De ce fait, il est indispensable de choisir le modèle géométrique, les bases d'orbitales atomiques, les paramètres et la méthode de calcul qui convient. Nous avons, donc, procédé à une optimisation de la totalité des paramètres de calcul par une série de tests.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre, à température ambiante, le  $\text{LiNbO}_3$  est un matériau ferroélectrique de structure hexagonale. Les valeurs des paramètres de maille utilisées sont obtenues expérimentalement [8]. Le fait de choisir d'utiliser des paramètres expérimentaux, ça nous permettra par la suite de comparer nos résultats aux études expérimentales antérieures.

Un input est composé de trois principaux blocks :

 Block 1

C'est le bloc de la géométrie, contient les données géométriques suivantes :

- Le modèle géométrique : **CRYSTAL** (3d).
- Le groupe d'espace : **161 (R3c)**.
- Les paramètres de maille (tableau 3-1)

Tableau 3- 1 : Paramètres de la maille hexagonale du LN [8]

<b>a=b</b>	<b>c</b>	<b><math>\alpha=\beta</math></b>	<b><math>\gamma</math></b>
5.148 Å	13.863 Å	90°	120°

- Les positions atomiques de la base cristalline du composé LiNbO<sub>3</sub> obtenues de l'expérimentale [8], sont représentées dans le tableau 3-2.

Tableau 3 - 2 : Positions atomiques [8]

<b>Positions atomiques</b>			
<b>Li (Z=3)</b>	x= 0	y= 0	z= 0.21956
<b>Nb (Z=41)</b>	x= 0	y= 0	z= 0
<b>O (Z=8)</b>	x= 0.03763	y= 0.32347	z= 0.1028

Des mots-clés sont insérés dans ce block afin d'obtenir la structure optimale comme : **OPTGEOM** pour une optimisation géométrique à l'aide du programme d'optimisation basé sur la méthode d'Hessian implémenté dans le programme Crystal17.

#### Block 2

C'est le block réservé aux bases d'OA (BS) des éléments de la base atomique du matériau LiNbO<sub>3</sub>.

Dans notre cas nous avons trois atomes Li, Nb et O. Les BS utilisées dans notre investigation, sont des BS standard représentées dans le tableau 3-3 et qui existent dans la bibliothèque du programme CRYSTAL. Ces BSs ont été choisis après plusieurs tests de convergence de nos calculs.

Notons que dans un calcul ab-initio, le choix de BS représente un point crucial pour le bon déroulement d'un calcul et la bonne description du matériau.

Tableau 3 - 3 : Bases d'OAs

Atome	Base d'OA
Li	61-1G [62]
Nb	986-31(631d)G [63]
O	8-411d1 [64]

Les configurations électroniques des ions Li, Nb, O adoptées sont les suivantes :

Tableau 3- 4 : Configurations électroniques du Li,Nb,O

Atome	Configuration électronique
Lithium (Li)	[He] 2s <sup>1</sup>
Niobium (Nb)	[Kr] 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>
Oxygène (O)	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>

### Block 3

Dans le troisième block de l'input, nous devons définir notre choix du potentiel d'échange et de corrélation le plus approprié à notre matériau.

Pour cela, nous avons procédé à la réalisation de deux calculs avec deux potentiel différents B3LYP et LDA, le choix s'est basé sur les deux paramètres : énergie totale et temps de calcul minimal. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3-5.

Tableau 3 - 5 : Valeurs des énergies totales obtenues

Méthode de calcul	B3LYP	LDA
Énergie totale (a.u) *10 <sup>3</sup>	-7.978101153930	-7.961479885663

La comparaison effectuée d'après les résultats représentés dans le tableau 3-5, nous montre que le potentiel **B3LYP** est le plus convenable pour la description de notre système LiNbO<sub>3</sub>.

Une série des mots clés accompagne le potentiel comme :

- **SCFDIR** : Self Consistent Field direct



- **DFT** : (Density Functional Theory) la théorie de la fonctionnelle de la densité.
- **B3LYP** : (Becke's 3 parameter functional combined with the non-local correlation LYP), le potentiel d'échange de Becke a 3 paramètres et le potentiel de corrélation de Lee-Yang-Parr.
- **LDA** : (Local Density Approximation), L'approximation de la Densité locale.
- **SHRINK** : (shrinking factor (GILAT NET)). Il est écrit suivant deux facteurs : En ce qui concerne L'intégration dans la IFBZ du RR, nous générons une grille des points  $K_i$  conformément à la méthode de Pack-Monkhorst par spécification du facteur de rétrécissement IS sur lesquels la matrice est diagonalisée. Un autre facteur de rétrécissement des vecteurs du réseau réciproque dans le réseau de Gilat ISP est utile pour le calcul de l'énergie de Fermi pour la reconstruction de la matrice de densité. Il est nécessaire d'optimiser ces facteurs pour assurer une meilleure convergence et un temps de calcul réduit. Pour cela, les valeurs convenables pour notre système sont 9 9.
- **FMIXING** : le taux de mixage entre la matrice de Fock et Khon-Sham, elle est optimisée à la valeur 30%. L'optimisation de ce paramètre montre que plus nous augmentons le pourcentage de mixage plus les points  $K_i$  dans la IBZ seront créés et plus le calcul sera fin et précis.
- **LEVSHIFT** : (level shifter), le décalage de niveau de Fermi, dans notre cas 3 1 qui convient à 0.3 a.u
- **TOLDEE** : le seuil de convergence de l'énergie totale de l'optimisation géométrique, dans notre cas, il est fixé à 7 qui convient à  $10^{-7}$  a.u.
- **TOLINTEG** : la tolérance des calculs des interactions de coulomb et d'échange de mono et bi électroniques. La précision du calcul des intégrales d'échange de coulomb mono-et bi électroniques est contrôlée par cinq paramètres de tolérance : ITOL1, ITOL2, ITOL3, ITOL4 et ITOL5. L'optimisation de ces paramètres donne les valeurs correspondantes suivantes : 7 7 7 7 14.
- **PPAN** : l'analyse de population de Mulliken.

Le calcul des propriétés électroniques telles que la structure de bandes d'énergie et la densité d'état du  $\text{LiNbO}_3$ , nécessite l'exécution d'un input.d3 composé des parties suivantes :

- **BAND** : la structure de bandes d'énergie.
- **NEWK** : Eigenvectors calculation (calcul des vecteurs propres).
- **DOSS** : calcul des diagrammes de la densité d'état DOS, PDOS et LDOS.

- **PPAN** : résultat de la population de Mulliken, une analyse qui nous permis de déterminer les valeurs des charges attribuées à la liaison entre les atomes du composé étudié.

### 3 L'étude des propriétés structurales et électroniques du LN

#### 3.1 Etude des propriétés structurales

Comme nous l'avons déjà expliqué auparavant, l'étude des propriétés structurales présente un point de départ et un intérêt majeur, car elle permet de recueillir des informations sur la structure optimale obtenue des matériaux étudiés. Les paramètres structuraux sont résumés dans les paramètres de maille et les paramètres de relaxation ( $\Delta z$ ) et de la reconstruction ( $\Delta x$  et  $\Delta y$ ).

Les résultats d'optimisation des paramètres géométriques obtenus de l'exécution d'un calcul SCF-LCAO-DFT-B3LYP, sont représentés dans le tableau 3-6.

Tableau 3 - 6 : Paramètres géométriques optimisés

Paramètres de maille	Maille primitive	Maille conventionnelle
<b>a</b>	5.494 Å	5.148 Å
<b>b</b>	5.494 Å	5.148 Å
<b>c</b>	5.494 Å	13.863 Å
<b><math>\alpha</math></b>	55.872°	90°
<b><math>\beta</math></b>	55.872°	90°
<b><math>\gamma</math></b>	55.872°	120°
<b>volume</b>	106.058 Å <sup>3</sup>	318.174 Å <sup>3</sup>

La cellule primitive rhomboédrique et conventionnelle hexagonale sont représentées dans la figure 3-1. La visualisation des structures a été réalisée à l'aide du programme de visualisation DLV (interface graphique utilisée avec CRYSTAL).

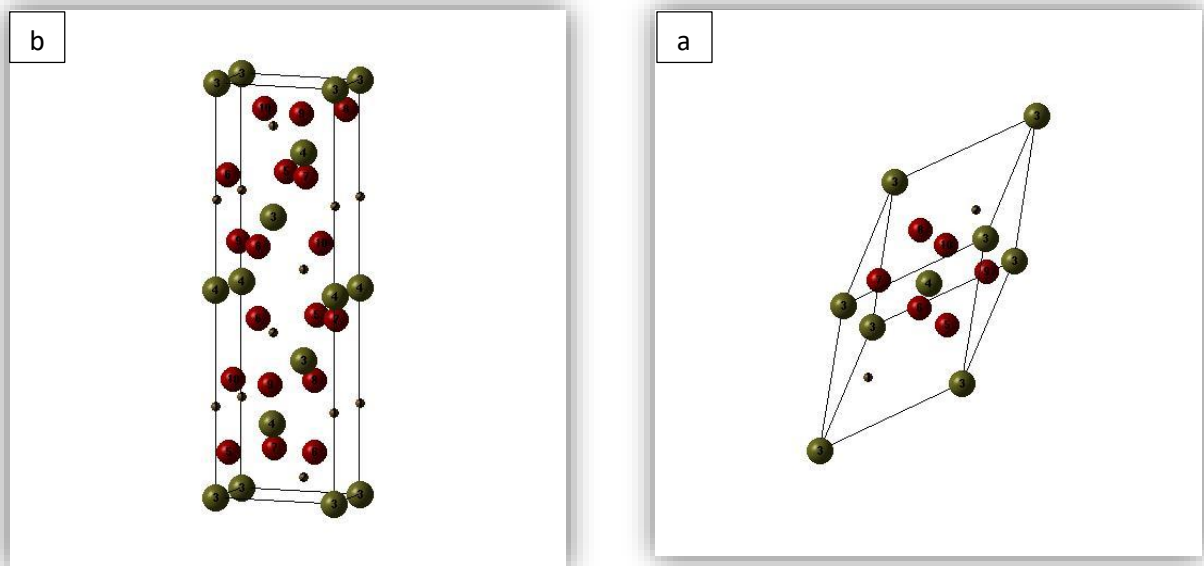


Figure 3 - 1 : (a) Maille primitive du niobate de lithium (b) Maille conventionnelle du niobate de lithium (avec labels)

La cellule rhomboédrique primitive possède deux unités de la base cristalline  $2(\text{LiNbO}_3)$  l'équivalent de 10 atomes. La cellule conventionnelle hexagonale contient  $6(\text{LiNbO}_3)$ , qui est l'équivalent de 30 atomes.

Dans le tableau 3-7 nous avons représenté nos résultats de calcul des paramètres géométriques et les résultats obtenus de la littérature :

Tableau 3 - 7 : Comparaison des paramètres géométriques obtenus avec la littérature

<b>a=b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>Volume (Å)<sup>3</sup></b>	<b>Référence</b>
5.148	13.863	318.17	Nos calculs
5.159	13.869	320.18	Travail théo [65]
5.147	13.849	317.73	Travail exp [66]

La comparaison montre que les valeurs des paramètres structuraux obtenus par nos conditions de calcul sont en bon accord et très proches avec ceux obtenus dans la littérature, ce qui signifie que les paramètres de calcul utilisés sont bons et convenables pour cette étude.

✚ La figure 3-2 représente une super-cellule ( $2 \times 2 \times 2$ ) à partir d'une multiplication de la cellule primitive dans chaque direction en insérant le mot clé : **SUPERCEL**.

Les vecteurs de translation de la supercellule ( $2 \times 2 \times 2$ ) :  $\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{a}'_3$  sont en fonction des vecteurs de translation de la cellule primitive  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  :

$$\vec{a}'_1 = 2 \cdot \vec{a}_1 + 0 \cdot \vec{a}_2 + 0 \cdot \vec{a}_3$$

$$\vec{a}'_2 = 0 \cdot \vec{a}_1 + 2 \cdot \vec{a}_2 + 0 \cdot \vec{a}_3$$

$$\vec{a}'_3 = 0 \cdot \vec{a}_1 + 0 \cdot \vec{a}_2 + 2 \cdot \vec{a}_3$$

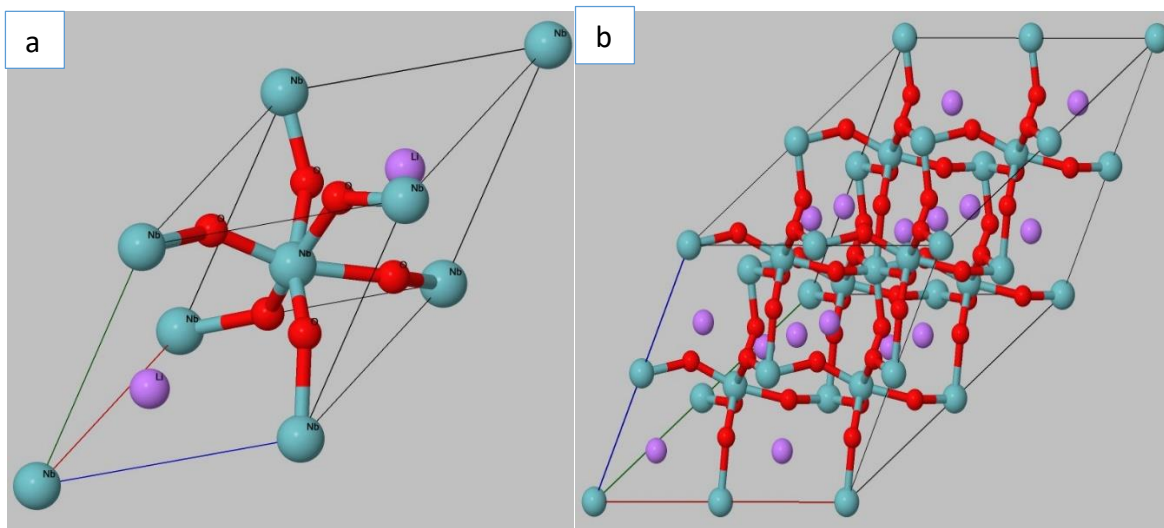


Figure 3 – 2 : Comparaison entre la cellule primitive (a) et la super-cellule (b)

Les paramètres de maille de la super-cellule obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 3 - 8 : Paramètres structuraux de la super-cellule du LN

<b>a=b=c</b>	<b><math>\alpha = \beta = \gamma</math></b>	<b>volume</b>
10.98564 Å	55.89197°	848.214467 Å <sup>3</sup>

Notons que, la super-cellule est utilisée afin de réaliser de dopage ou bien pour la création des défauts cristallins, pour être dans les mêmes conditions de l'expérimental.

### 3.1.1 Étude de la relaxation et la reconstruction

La position des atomes dans la cellule est un point important dans l'étude structurale d'un système cristallin. Le déplacement des atomes est soit dans le plan xoy ; il s'agit dans ce cas de

la reconstruction (figure 3-3 (a)), ou bien suivant oz ; on en parle de la relaxation (figure 3-3 (b)). La reconstruction décrit des déplacements atomiques qui modifient la périodicité de la structure, par contre la relaxation est dû aux déplacements atomiques qui ne modifient pas la symétrie de translation, donc la périodicité du système est conservée.

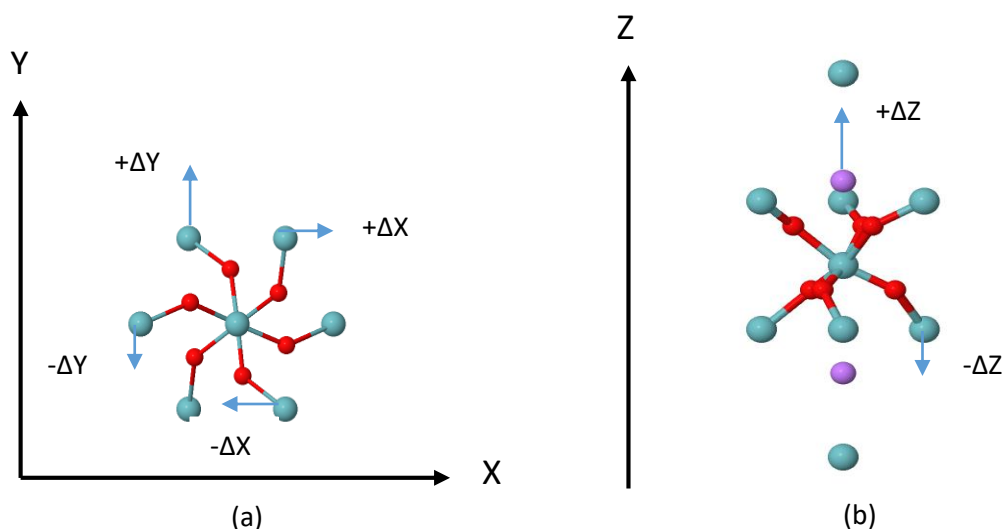


Figure 3 - 3 : Représentation de la reconstruction (a) et la relaxation (b) de la cellule primitive

Le calcul à l'aide du programme CRYSTAL nous permet de déterminer la structure relaxée ou bien reconstruite, en calculons les paramètres de relaxation  $\Delta z$  et de reconstruction  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ .

Nous avons calculé ces paramètres par le calcul de la différence entre les positions des atomes dans la cellule élémentaire du composé avant et après optimisation. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3-9 :

Tableau 3 - 9 : Déplacement  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  suivant les directions  $ox, oy, oz$ . Le signe + et - indique, respectivement, un déplacement à l'extérieur et à l'intérieur depuis les positions d'équilibre des atomes

Atomes	Labels	$\Delta x$ (Å)	$\Delta y$ (Å)	$\Delta z$ (Å)
Li	1	0.000	0.000	0.013
Li	2	0.000	0.000	0.013
Nb	3	0.000	0.000	0.044
Nb	4	0.000	0.000	0.044
O	5	0.058	-0.017	-0.019
O	6	-0.014	0.059	-0.019
O	7	-0.044	-0.042	-0.019
O	8	-0.044	0.042	-0.019
O	9	0.058	0.017	-0.019
O	10	-0.014	0.059	-0.019

Nous avons sélectionné des atomes de la cellule élémentaire qui subissent de la relaxation et de la reconstruction.

Du tableau 3-9 et les figures 3-3, nous constatons que les atomes Li, Nb et O se déplacent faiblement suivant les trois directions  $ox$ ,  $oy$  et  $oz$ . Donc, on peut conclure que notre système n'est ni relaxé ni reconstruit.

## 3.2 Étude des propriétés électroniques

### 3.2.1 L'analyse de la structure de bandes d'énergie

Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (l'énergie de gap) qui permet de savoir le classement de matériau (conducteur, semi-conducteur, isolant).

Pour déterminer la structure de bande d'un matériau, il faut trouver la correspondance entre l'énergie et le vecteur d'onde en tout point de la première zone de Brillouin (FBZ).

Nous calculons les dispersions électroniques le long des points et des directions de haute symétrie dans (FBZ). La figure 3-4, représente (FBZ) du réseau hexagonal du niobate de lithium. Les points de haute symétrie de (IFBZ) sont :  $\Gamma$ , M, K, A, L, H

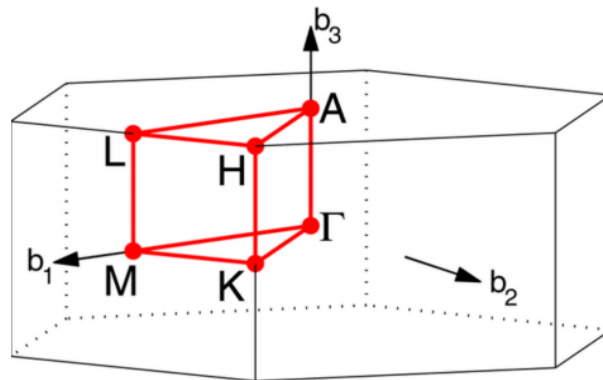


Figure 3 - 4 : (FBZ), (IFBZ) et points de haute symétrie du réseau hexagonale du niobate de lithium [67]

Nous avons tracé le diagramme de la structure de bandes d'énergie du composé ( $\text{LiNbO}_3$ ) pour les points de haute symétrie suivants :  $\Gamma(0,0,0)$ ,  $M(1/2,0,0)$  et  $K(1/3,1/3,0)$

Le diagramme obtenu est représenté dans la figure 3-5 :

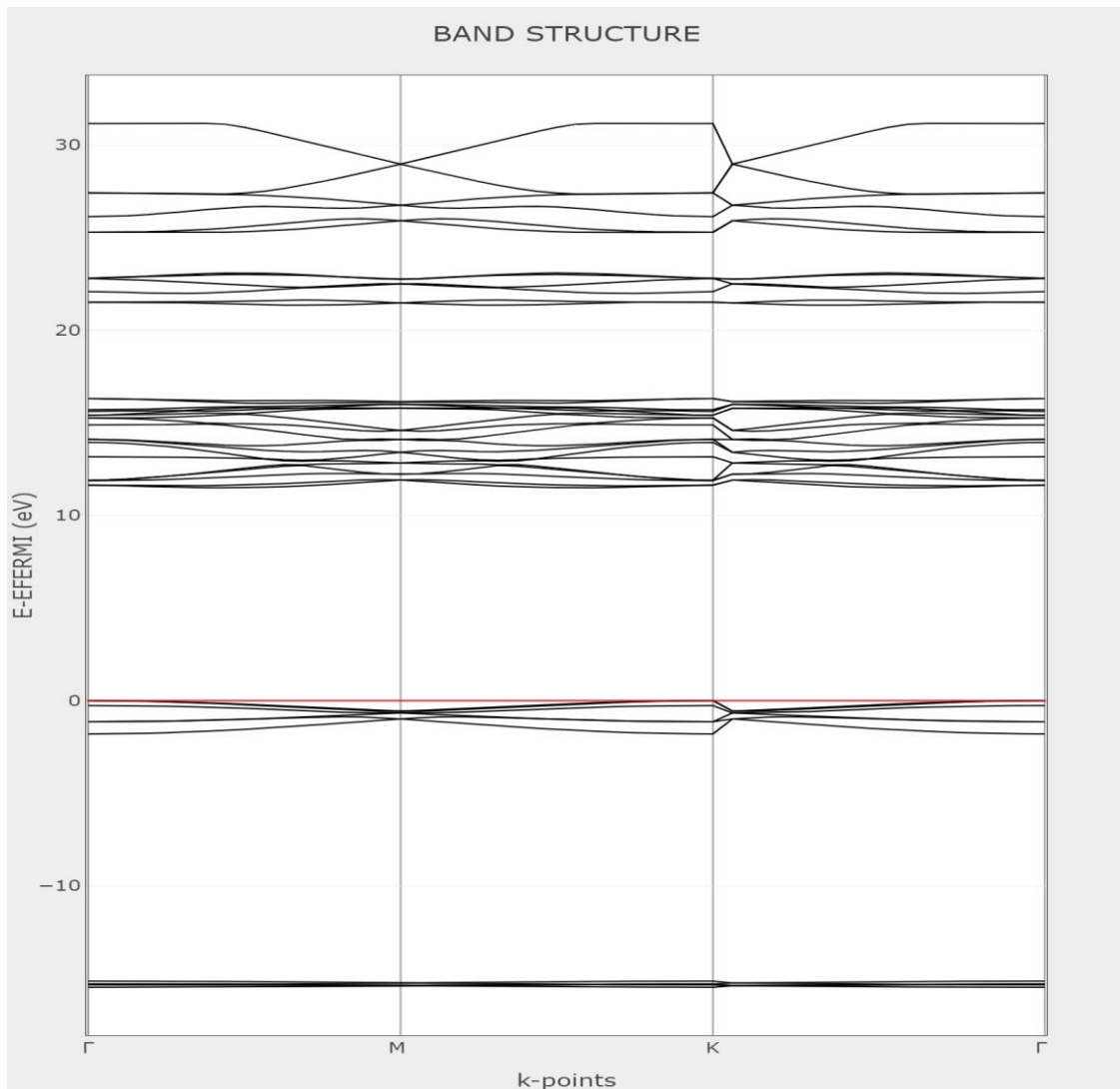


Figure 3- 5 : Structure de bandes d'énergie

La valeur de l'énergie de gap a été calculée comme étant la différence entre (VBM) et (CBM). Le résultat obtenu est représenté dans le tableau 3-10. Afin de comparer cette valeur aux résultats obtenus de la littérature, nous avons représenté dans le même tableau quelques valeurs expérimentales et théoriques.

Tableau 3 - 10 : Valeurs d'énergie de gap

La valeur de $E_g$	Méthode de calcul
11eV	Nos calculs (B3LYP)
6.53 eV	GW (plane wave) [68]
3.78 eV	Travail expérimental [69]

Il est clair d'après le tableau 3-10, que la valeur obtenue est surestimée par rapport aux valeurs représentées dans le même tableau. Ceci est dû aux paramètres de calculs utilisés. Autrement dit, que les paramètres qui donnent une meilleure structure n'est pas obligatoirement les paramètres adoptés pour la structure électronique. D'où la nécessité d'une nouvelle optimisation afin d'aboutir à une valeur convenable de l'énergie de gap.

### 3.2.2 L'analyse de la densité d'état totale (DOS)

La composition en OA de (VBM) et de (CBM), nécessite le calcul de diagramme de la densité d'état projetée sur les OAs. Afin d'aboutir à la projection sur les OAs, il est indispensable de calculer au premier lieu le diagramme de la densité d'état totale (DOS), par la suite, on calcule le diagramme de la densité d'état projetée sur les atomes et à la fin on obtient le diagramme de projection sur les OAs.

Dans la figure 3-6, on trouve le diagramme de la densité d'état totale (DOS) du système  $\text{LiNbO}_3$ . La ligne pointillée verticale rouge indique le niveau de Fermi  $E_F = -0.77945 \text{ eV}$ , aligné à la valeur zéro.

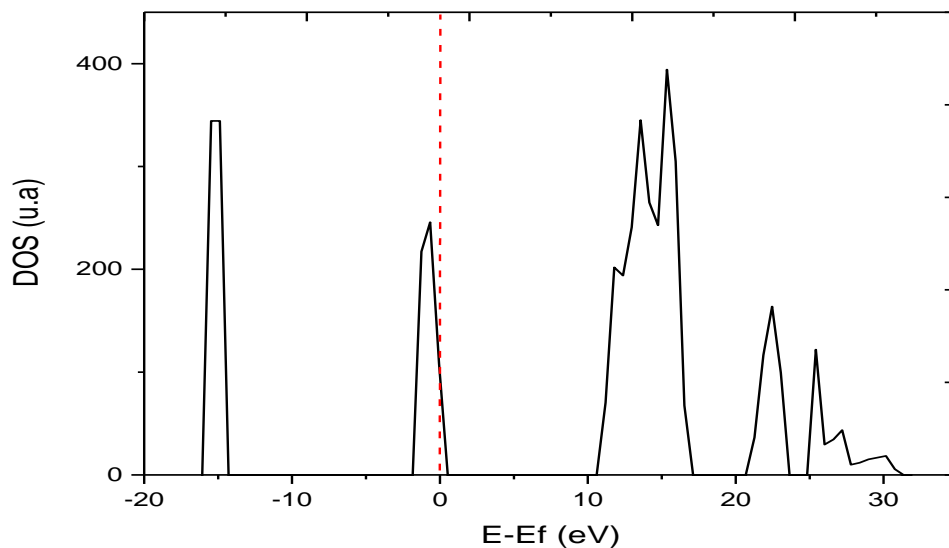


Figure 3 - 6 : Diagramme de la densité d'état totale (DOS) du système  $\text{LiNbO}_3$ . La ligne rouge pointillée indique le niveau de Fermi.



On remarque que la bande de conduction est caractérisée par des bandes intenses et légèrement dispersées dans l'intervalle +10eV a +30eV. Tandis que, la bande de valence contient 2 bandes qui sont séparées de largeur égale à 10eV, on s'intéresse à la bande proche du niveau de fermi qui représente VBM.

### 3.2.3 L'analyse de la densité d'état locale (LDOS)

Pour savoir la composition en OA des CBM et VBM représentée dans la figure 3-10, nous avons représenté le LDOS dans la figure 3-7. Il est noté que les atomes sont choisis aléatoirement de la cellule élémentaire primitive du composé LiNbO<sub>3</sub>.

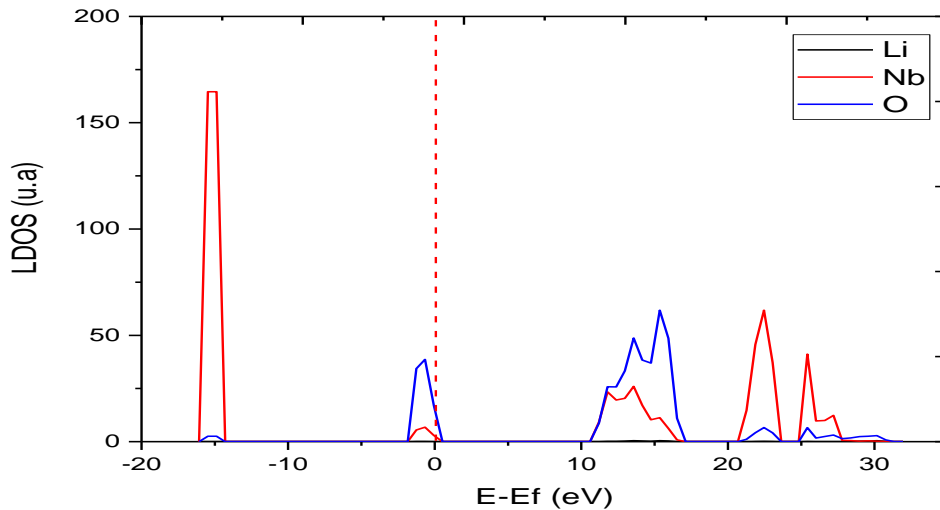


Figure 3 - 7 : Spectre de LDOS (densité d'états locale) du LN

La projection sur les atomes (Li, Nb et O) du composé LiNbO<sub>3</sub> montre que, les deux pics majeurs du VBM et du CBM sont composés essentiellement de la participation des atomes de niobium (Nb) et d'oxygène (O). Tandis que l'élément Li contribue par une très faible valeur.

### 3.2.4 L'analyse des densités d'états partielles (PDOS)

Les figures 3-8, 3-9 et 3-10, représentent les densités d'états partielles des différentes orbitales atomiques des atomes Li, Nb et O, respectivement.

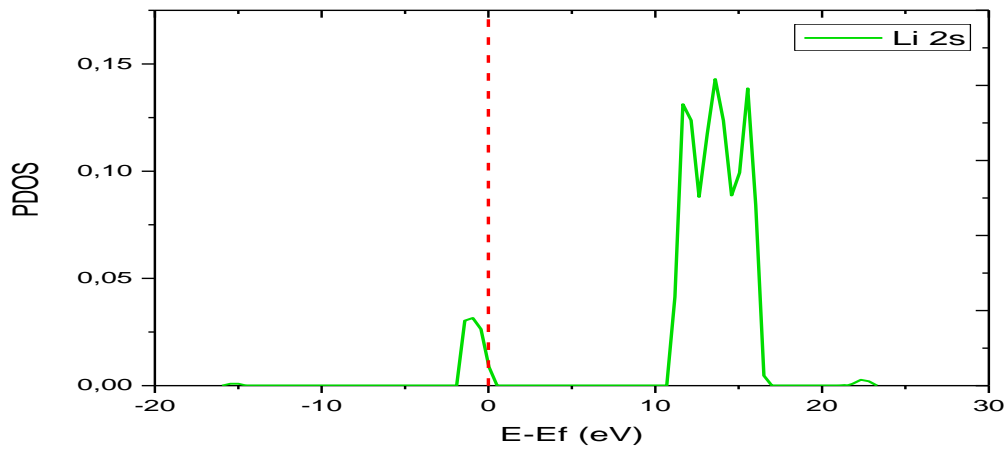


Figure 3 - 8 : PDOS du Lithium

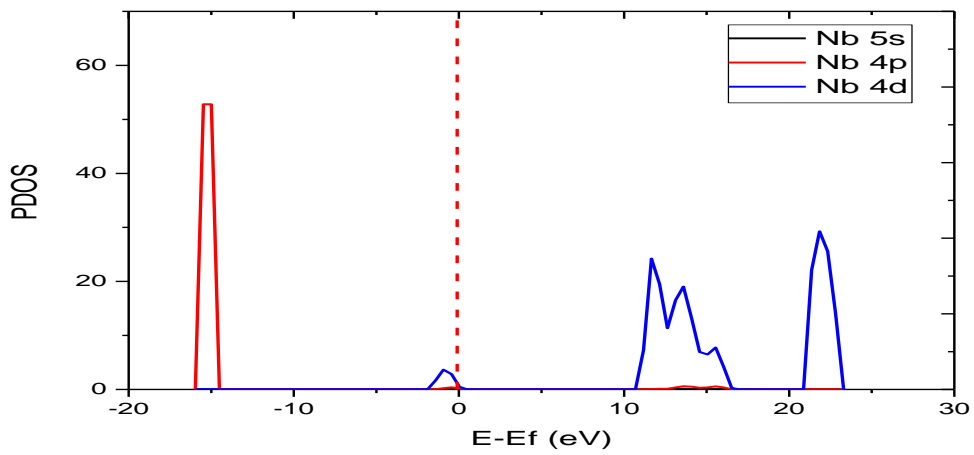


Figure 3 - 9 : PDOS du Niobium

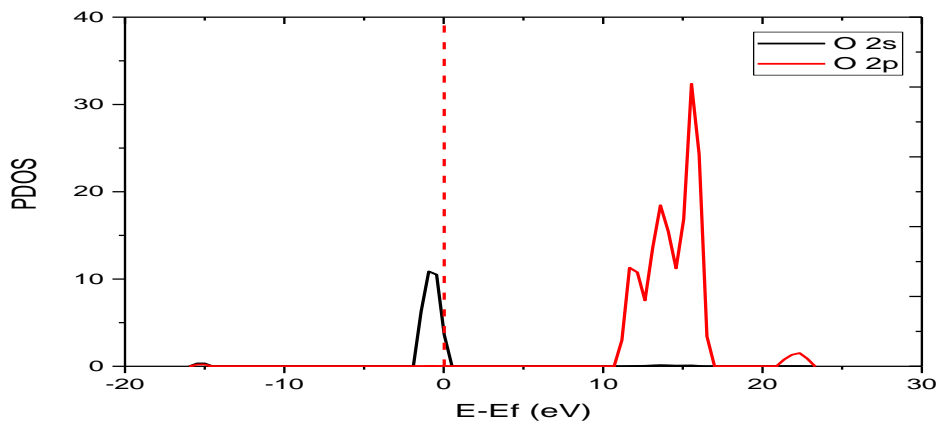


Figure 3 - 10 : PDOS d'Oxygène

L'analyse de ces diagrammes, confirme que la contribution des atomes de Li est négligeable par rapport aux restes des atomes.

CBM est composé d'une hybridation des orbitales O-2p et Nb-4d. Tandis que VBM est composé des OAs Nb-4p et O-2s.

### 3.2.5 L'analyse de la population de Mulliken

Afin de savoir la nouvelle distribution de charge sur les OAs de la structure optimale obtenue de LiNbO<sub>3</sub>, une analyse quantitative par Mulliken est adoptée. Ceci est réalisé par l'insertion du mot clé **PPAN** à la fin des calculs. Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux 3-11, 3-12, 3-13 et 3-14.

#### 3.2.5.1 Les distances interatomiques

Selon un choix approprié des atomes de la cellule élémentaire primitive, nous avons reporté les distances interatomiques entre proches voisins de la structure de LiNbO<sub>3</sub> optimisée.

Tableau 3 - 11 : Distances entre proches voisins avant optimisation

Atomes A-B	O(5)-Nb(4)	O(5)-Li(2)	O(5)-Nb(3)	O(5)-Li(1)	O(5)-O(6)	O(5)-O(9)
R (Å)	1.879	2.055	2.125	2.260	2.732	2.804

Tableau 3 - 12 : Distances entre proches voisins après optimisation

Atomes A-B	O(5)-Nb(4)	O(5)-Li(2)	O(5)-Nb(3)	O(5)-Li(1)	O(5)-O(6)	O(5)-O(9)
R (Å)	1.884	2.012	2.178	2.245	2.753	2.811

Dans la figure 3-11, nous avons représenté le positionnement des atomes dans la cellule primitive avant et après optimisation.

Nous constatons un faible changement des distances entre les atomes voisins, ce qui confirme que notre système n'est pas relaxé ni reconstruit.

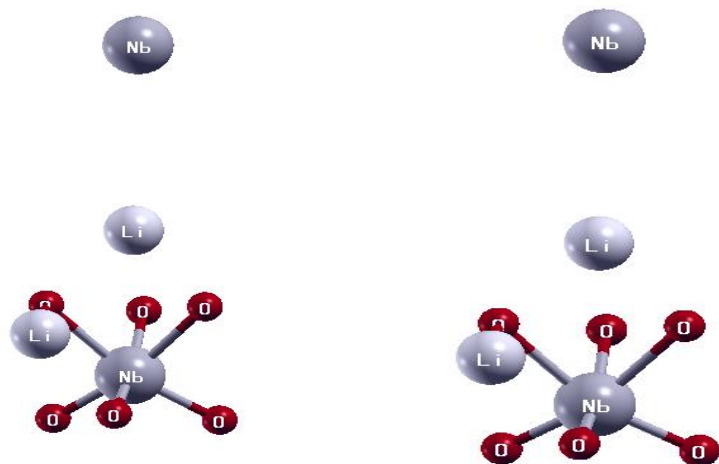


Figure 3 - 11 : Les atomes avant (à gauche) et après (à droite) optimisation

### 3.2.5.2 La charge de recouvrement

Dans le tableau 3-13, nous avons reporté les valeurs de la charge de recouvrement entre proches voisin. Les valeurs trouvées sont faibles entre O-Nb et presque nulle entre O-Li, ce qui signifie que la liaison ionique est assurée par O-Nb. Le résultat obtenu est en bon accord avec la littérature présentée par la densité de charge de la figure 1-12 du chapitre 1.

Tableau 3 - 13 : Charges de recouvrement

Atomes A-B	O(5)-Nb(4)	O(5)-Li(2)	O(5)-Nb(3)	O(5)-Li(1)	O(5)-O(6)	O(5)-O(9)
OVPOP	0.071	-0.001	0.031	0.001	-0.027	-0.014

### 3.2.5.3 L'état d'oxydation

Dans le tableau 3-14, L'état d'oxydation est calculé comme étant la différence entre la charge d'état initial et l'état final ( $\Delta x = Q_i - Q_f$ )

Tableau 3 - 14 : Etats d'oxydations

Atomes	Nb(4)	Li(2)	Nb(3)	Li(1)	O(6)	O(9)
$\Delta x$	2.781	0.968	2.781	0.968	-1.250	-1.250

## 4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de niobate de lithium  $\text{LiNbO}_3$  à l'aide du programme CRYSTAL17 en utilisant l'approximation SCF-LCAO-DFT-B3LYP périodique.

Nous avons calculé les paramètres de relaxation/reconstruction de notre système, les résultats montrent que le  $\text{LiNbO}_3$  n'est ni relaxé ni reconstruit. La structure des bandes d'énergie confirme que le  $\text{LiNbO}_3$  est un isolant d'un large gap de 11 eV, cette valeur est surestimé ce qui nécessite une ré-optimisation des paramètres de calcul. Les diagrammes DOS, LDOS et PDOS montrent que les OAs dominants dans la bande de valence sont les Nb-4p tandis que dans la bande de conduction sont les O-2p. L'analyse de la population de Mulliken montre que la liaison ionique est assurée par O-Nb.

## *Conclusion générale*

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude ab-initio des propriétés structurales et électroniques du niobate de lithium  $\text{LiNbO}_3$ . Pour cela, nous avons utilisé le code de calcul CRYSTAL17 et l'approche théorique SCF-LCAO-DFT-B3LYP périodique.

Après la présentation d'une synthèse des travaux de la littérature sur le LN et le rappel théorique, Nous avons présenté nos résultats obtenus ainsi qu'une comparaison aux résultats de la littérature.

Tout d'abord, nous avons représenté les détails de calcul après un choix convenable des paramètres de calcul ab-initio (les paramètres de réseau, les bases d'OA, le potentiel,...etc) qui nécessite plusieurs tests de convergence.

Notre choix est fait sur la base du minimum de l'énergie totale de système et de temps de calcul.

Pour l'étude des propriétés structurales, nous avons représenté la cellule primitive et la cellule conventionnelle du LN après une optimisation de la géométrie réalisée par le code Crystal à l'aide d'un programme implémenté dans le code basé sur la méthode d'Hessian.

Les valeurs des paramètres structuraux obtenus sont en très bon accord avec les paramètres de la littérature. Ce qui montre que nos paramètres de calcul sont bien convenables.

Nos calculs montrent que le système  $\text{LiNbO}_3$  est un système n'est ni relaxé ni reconstruit.

En ce qui concerne l'étude des propriétés électroniques, Nous avons représenté et analysé le spectre de la structure de bandes d'énergie ou on a trouvé une valeur d'énergie de gap de 11 eV ce qui implique que notre matériau est un isolant.

Nous avons trouvé à partir de l'analyse des spectres DOS, LDOS et PDOS que les OAs dominants dans la bande de valence sont les Nb-4p et O-2p dans la bande de conduction.

A la fin, une analyse de la population de Mulliken est réalisée, qui assure la liaison ionique entre l'atome O et Nb.

## Bibliographie

- [1] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Science\\_des\\_mat%C3%A9riaux](https://fr.wikipedia.org/wiki/Science_des_mat%C3%A9riaux).
- [2] R.Mouras. Étude par spectroscopie Raman de l'effet des défauts sur les propriétés vibrationnelles, phototéfractives et électro-optiques des cristaux de niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>) purs et dopés. Université Paul Verlaine - Metz, 2002.
- [3] S.Mamoun. Étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>) stœchiométrique. Université de Lorraine, 2013.
- [4] S.A.DARGHAM. Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les mems. Valenciennes et du HAINAUTCAMBRESIS et de l'université libanaise. Thèse de Doctorat, 2016.
- [5] <https://www.directindustry.fr/prod/union-optic-inc/product-173804-1762901.html>
- [6] Matthias B T, Remeika J P, Phys. Rev. 76 (1949) 1886-1887.
- [7] NASSAU K., LEVINSTEIN H. J. and LOIACONO G. M. J. Phys. Chem. Solids 27;983 (1966).
- [8] ABRAHAMS S. C., REDDY J. M. and BERNSTEIN J. L., J. Phys. Chem. Solids 27, 997 (1966)
- [9] Räuber A, in Current Topics in Materials Science, ed. by E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1978).
- [10] Czochralski J, Z. Physik Chem. 92 (1918) 219.
- [11] S.Uda, C.Koyama. The population and activity of oxygen in the diffusion boundary layer within a congruent LiNbO<sub>3</sub> melt. Journal of crystal growth, 548 (2020), 125837.
- [12] P. F. Bordui, R. G. Norwood, C. D. Bird, G. D. Calvert, J. Cryst. Growth voluml13, issul-2(1991) pp 61-68
- [13] K. Polgâr, L. Kovács, G. Corradi, Zs. Szaller and A. Péter, Journal of Crystal Growth, Volume 177, Issues 3-4, June 1997, Pages 211-216.

- [14] Imed Mhaouech. Étude du transport de charges dans le niobate de lithium massif et réalisation de fonctions électro-optiques dans le niobate de lithium périodiquement polarisé. Matériaux. Université de Lorraine, 2017.
- [15] S.Mignoni. Investigation par spectroscopie Raman des propriétés photoréfractives et microstructurales de LiNbO<sub>3</sub> dopé. Université Paul Verlaine - Metz, 2010.
- [16] F. Lhommé. Spectroscopie optique du Cr<sup>3+</sup> dans LiNbO<sub>3</sub> : effet de la concentration en chrome et de la composition du cristal. Université Paul Verlaine - Metz, 2000.
- [17] Weis R S, Gaylord T K, Appl. Phys. A 37(4) (1985) 191.
- [18] Schirmer O F, Imlau M, Merschjann C and Schoke B, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 123201.
- [19] F.Z. FADIL. Synthèse et Caractérisation des Matériaux PT : Mg et LN : Mg/Ho en vue de Fabrication de Fibres Cristallines. Thèse de Doctorat 2012.
- [20] F. A. Kröger et H. Vink, Solid State Phys.3 (1956) 307.
- [21] Fay H, Alford W J and Dess H M, App. Phys. Letters, 12 (1968) 89.
- [22] P.Lerner, C.Legras,J.P.Dumas,J.Cryst.Growth 3 (1968) 231.
- [23] S. C. Abrahams, P. March Acta. Crystallogr. B2(1986)61.
- [24] H.Donnenberg, S.M.Tomlinson,C.R.A.Catlow,O.F.Shirmer,Phys.Rev.B44(1991)10.
- [25] N.Kumada, N.Owaza,F.Mut,N.Kinomura,J.Solid.Stat.Chem,57(1985)267.
- [26] Levingstein H, Ballman A A and Danton R T, Ashkin A, and Dziedzic J M, J. Appl. Phys, 8 (1967) 3101.
- [27] Klauer S and Vöhlecke M and Kapphan S, Phys. Rev. B, 45 (1992) 2786.
- [28] Jackel J L, Glass A M, Peterson G E, Rice C E, D.H. Olson, and Veselka J J, J. Appl. Phys 55 (1984) 269.
- [29] Dawar A L, Al-Shukri S M, Delarue R M, Nutt A C, and Stewart G, Opt. Commun, 61 (1987) 100.
- [30] Schmidt N, Betzler K, Grabs M, Kapphan S, and Klose F, J. Appl. Phys., 65 (1989) 1253.



- [31] A. Rauber Curcent, Topics in Materials (Ed. North Holland) 1978.
- [32] T. Volk, N. Rubinina et M. Vöhlecke, J. Opt. Soc. Am. B 11 9 (1994) 1681.
- [33] Sudo, S., Cordova-Plaza, A., Byer, RL et Shaw, HJ (1987). Fibre monocristalline MgO:LiNbO<sub>3</sub> avec gaine à diffusion d'ions magnésium. Lettres d'optique, 12(11), 938.
- [34] W. Phillips, J. J. Amodei et D. L. Staebler, RCA Review 33 (1972).
- [35] D. Von Der Linde, A. M. Glass et K. F. Rogers, J. Appl. Phys. 47 (1976) 277.
- [36] E. Krazig, et O. F. Schirmer, Topics in Applied Physics (Ed. p. Gunter and J.-P. Huignard), Berlin, (1988) p 131.
- [37] Md. Moazzem Hossain. First principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of LiNbO<sub>3</sub>. Heliyon 5 (2019) e01436.
- [38] Schlarb U and Betzler K, Phys. Rev. B 48 (1993) 15613.
- [39] R. Farha. Etude d'une structure à cristal photonique "LOM" gravée dans un guide Ti liNbO<sub>3</sub> dopé erbium pour l'émission de la lumière à 1.55  $\mu$ m. Autre. Institut National des Télécommunications, 2010.
- [40] E. Schrodinger. Ann. Physik. 79, 361 (1926).
- [41] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., **84**, 457, (1927).
- [42] M.J.S. Dewar, the molecular orbital theory of organic chemistry, McGraw-Hill Ed, (1969).
- [43] R.G. Parr, the quantum theory of molecular electronic structure, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- [44] F. Bouamra, « Etude théorique de l'adsorption du gaz carbonique « CO » sur la surface MgO(001). Thèse de Magister
- [45] P. Hohenberg and W. KOHN: Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- [46] Larbi KHABER, Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de SrTiO<sub>3</sub>, Thèse de Doctorat de l'université de Ferhat Abbas, Sétif 1.
- [47] W. Kohn, Review Of Modern Physics, Vol 71 N°5, The Nobel foundation 1253 (1998).
- [48] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965).

- [49] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7.
- [50] Richard L. Martin, op. cit. , p 120.
- [51] N.Bouchelarem, Etude théorique de l'effet des sites vacants réguliers sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde d'étain. Thèse de Master, 2015.
- [52] D.Belfedal, Etudes des propriétés électroniques et structurales du composé ZrC par la méthode FP-LAPW. Mémoire de Master, 2019.
- [53] C.Slater, Chem,Phys.(1930),36,57.
- [54] S, F,Boys,Proc,Roy,Soc(1950),A200,542.
- [55] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Base\\_STO-nG](https://fr.wikipedia.org/wiki/Base_STO-nG).
- [56] S.Labouille Etudes Théoriques de Nouvelles Réactions Organométalliques : de la Catalyse à l'Or à la Chimie des Lanthanides Divalents. Thèse de doctorat 2012.
- [57] P.Kireev, "La physique des semiconducteurs".
- [58] A.Boumedienne, étude théorique des propriétés structurales et électroniques de la surface de couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>x</sub> contenant des impuretés antimoine (Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, cluster Sby), Thèse de Doctorat, 2014.
- [59] R.S.Mulliken, J.Chem,Phys,Vol,23,1833,(1955).
- [60] <https://www.crystal.unito.it/index.php>
- [61] F.Bouamra, "Etude théorique des propriétés structurales, électriques et magnétiques des agrégats de Rhodium libres Rh<sub>n</sub> et adhésés sur les couches minces de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> (110) », Thèse de Doctorat, 2014.
- [62] Dovesi, E. Ermondi, E. Ferrero, C. Pisani et C. Roetti, "Etude Hartree-Fock de l'hydrure de lithium avec l'utilisation d'un ensemble de base polarisable", Phys. Rév. B 29, 3591-3600 (1983).
- [63] S. Dall'Olio, Thèse de Laurea (page 107) (1996).
- [64] F. Coré, "Les performances des fonctionnelles de densité hybrides en chimie du solide : le cas du BaTiO<sub>3</sub>" Mol. Phys. 103, 2483-2496 (2005).
- [65] S.K. Tripathy, G. Sahu, Ground state properties of LiNbO<sub>3</sub> from first principles calculations, AIP Conf. Proc. 1675 (1) (2015), 020005.

- [66] J. Yu, X. Liu, Hydrothermal synthesis and characterization of LiNbO<sub>3</sub> crystal, *Mat. Lett.* 61 (2) (2007) 355e358.
- [67] W. Setyawan , S. Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science* 49 (2010) 299–312.
- [68] W.G. Schmidt, M. Albrecht, S. Wippermann, S. Blankenburg, E. Rauls, F. Fuchs, C. Rodl, J. Furthmuller, and A. Hermann, *Phys. Rev. B* 77, 035106 (2006).
- [69] A. Dhar and A. Mansing, *J. Appl. Phys.* 68, 5804 (1990).

