



HAL
open science

Étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique

Souheyla Mamoun

► **To cite this version:**

Souheyla Mamoun. Étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0273 . tel-01750618

HAL Id: tel-01750618

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750618v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: Physique

Présentée par :

Souheyla MAMOUN

Etude Ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO_3) stœchiométrique

Thèse soutenue publiquement le 13 Décembre 2013 à Metz devant le jury composé de :

M. Joel Schamps	Professeur, Université de Lille 1	Rapporteur
Mlle Houda Imane Faraoun	Professeur, Université de Tlemcen	Rapporteur
M. Boumediène Benyoucef	Professeur, Université de Tlemcen	Examineur
Mr Marc Fontana	Professeur, Université de Lorraine	Invité
M. Laurent Guilbert	Maître de conférences, Université de Lorraine	Directeur de thèse
M. Abdelkrim Merad	Professeur, Université de Tlemcen	Co-encadrant

*Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS)-SUPELEC
EA 4423, 2 Rue Edouard Belin, 57070 Metz-France*

Université de Lorraine – Energie Mécanique et Matériaux (EMMA)

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été mené au sein du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, unité de recherche commune à l'Université de Lorraine et à l'école supérieure d'électricité (Supélec).

Je tiens d'abord à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Jean Paul SALVESTRINI pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire MOPS.

Je remercie vivement Dr. Laurent GUILBERT, mon directeur de thèse, pour sa rigueur scientifique et rédactionnelle, et ses précieux conseils. Qu'il reçoive ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Pr. Abdelkrim MERAD, mon co-encadrant, pour son apport scientifique et également pour sa bonne humeur et son humour. Je le remercie aussi de m'avoir soutenu et encouragé dans mon travail.

Je remercie les rapporteurs qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger cette thèse : Monsieur Joel SCHAMPS, Professeur à l'Université de Lille 1 et Mademoiselle Houda Imane FARAOUN, Professeur à l'Université A. Belkaïd Tlemcen.

Je tiens également à remercier Monsieur Boumediène BENYOUCEF, Professeur à l'Université A. Belkaïd Tlemcen de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

J'exprime mon profond respect à Monsieur Marc FONTANA, Professeur à l'Université de Lorraine, qui a accepté d'être membre invité dans ma soutenance de thèse.

J'associe mes remerciements à l'ensemble des permanents du laboratoire LMOPS, notamment Monsieur Germano MONTEMEZZANI, Mme Virginie CODA-BOUCHOT pour leurs conseils constructifs et Monsieur Michel AILLERIE pour son soutien morale. Sans oublier les secrétaires Mme Cécile SCHEIBER et Mme Evelyne STEINER pour leur sympathie et d'avoir s'occuper de mes demandes administratives avec un grand plaisir.

J'adresse également toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, particulièrement, Monsieur Réda BOUFATAH, chargé de cours à l'Université de Tlemcen d'avoir s'occuper de l'installation de mon Code Ab initio.

Je ne saurais sans remercier l'ensemble d'amis qui m'ont supporté (dans tous les sens du terme) durant les trois dernières années. Un grand merci à Kawther BEN MABROUK, Ninel COCANYAN, Sarrah AMOR, et à Chrystive CHEVALLIER.

TABLES DES MATIERES

Introduction Générale.....1

Chapitre I. *Généralités sur le niobate de lithium*

I. 1. Introduction 7

I. 2. Croissance des cristaux de LiNbO_3 8

 I. 2. 1. Définition de la composition 8

 I. 2. 2. Revue des différentes techniques de croissance 9

 I. 2. 2 a) Croissance Czochralski..... 9

 I. 2. 2 b) Croissance par la technique HTTSSG 10

 I. 2. 2 c) Technique VTE..... 10

 I. 2. 2 d) Croissance des fibres cristallines 11

I. 3. Structure cristalline du LiNbO_3 11

I. 4. Défauts structuraux du LiNbO_3 16

 I. 4. 1 Défauts intrinsèques 16

 I. 4. 2 Défauts extrinsèques..... 18

 I. 4. 2. a) Impuretés..... 18

 I. 4. 2. b) Dopants 18

 I. 4. 2. c) Ions compensateurs de charge..... 19

I. 5. Polarons dans LiNbO_3 19

 I. 5. 1 Définition du concept de polaron 19

 I. 5. 2 Formation du polaron libre, du polaron lié et du bipolaron 20

 I. 5. 3 Stabilité des polarons 22

Table des Matières

I. 5. 3. a) Polaron libre	22
I. 5. 3. b) Polaron lié.....	24
I. 6. Modes des phonons dans le LiNbO_3	25
I. 6. 1. Représentations des modes optiques dans le LN.....	25
I. 6. 2. Attribution des phonons.....	26
I. 7. Propriétés optiques du LiNbO_3	28
I. 7. 1. Front d'absorption optique intrinsèque	28
I. 7. 2. Indices de réfraction	30
I. 8. Conclusion.....	32
Références.....	33

Chapitre II. Méthodes *Ab initio*

II. 1 Introduction	37
II. 2 Résolution de l'équation du Schrödinger	38
II. 2. 1 Approximation adiabatique (Approximation de Born-Oppenheimer 1927)....	39
II. 2. 2 Approximation des électrons indépendants.....	40
II. 2.2. a) Approximation de Hartree (1928).....	40
II. 2.2. b) Approximation de Hartree-Fock (1930)	42
II. 3 Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	44
II. 3. 1 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964).....	45
II. 3. 1. a) Premier théorème	45
II. 3. 1. b) Deuxième théorème.....	45
II. 3. 2 Approche de Kohn-Sham (1965)	46
II. 3. 3 Résolution des équations de Kohn-Sham (Auto-cohérence de la densité de charge)	49
II. 3. 4 Approximation de la Densité Locale (LDA).....	51
II. 3. 5 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	53

II. 3. 6	Approximation GW	56
II. 3. 7	Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	59
II. 4	Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo].....	62
II. 4. 1	Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) (Slater-1964)	62
II. 4. 2	Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)	65
II. 4. 3	Méthode (APW + lo) (Sjöstedt 2000)	66
II. 4. 4	Principe de la méthode FP-LAPW	67
II. 5	Considérations techniques du WIEN2k	67
II. 6. 1.	Paramètre de coupure.....	67
II. 6. 2.	Echantillonnage de la zone de Brillouin:.....	68
II. 6	Conclusion.....	69
	Références.....	70

Chapitre III. Propriétés électronique du niobate de lithium

III. 1.	Introduction	74
III. 2.	Considérations techniques.....	74
III. 3.	Analyse de l'effet relativiste sur les orbitales atomiques.....	76
III. 4.	Energie de gap du SLN.....	81
III.4. 1.	Structure de bande calculée par GGA.....	81
III.4. 2.	Structure de bande calculée par mBJ	85
III. 5.	Densité d'états (DOS) et autres bandes interdites	87
III. 6.	Densité de charge	89
III. 7.	Masses effectives et énergie de transfert	90
III. 8.	Conclusion.....	93
	Références.....	94

Chapitre IV. *Propriétés optiques du niobate de lithium*

IV. 1.	Introduction	97
IV. 2.	Détermination expérimentale du gap du SLN à partir du spectre d'absorption...	98
IV. 3.	Considérations techniques de calcul	101
IV. 3. 1	Maillage.....	101
IV. 3. 2	Calcul de la fonction diélectrique et de l'indice de réfraction.....	101
IV. 4.	Détermination théorique du gap du SLN : nouvelle approche proposée.....	102
IV. 4. 1.	Principe de l'opérateur « scissor ».....	103
IV. 4. 2.	Application de la Procédure Scissor Inverse ISP	104
IV. 4. 3.	Discussion.....	104
IV. 5.	Calcul des dispersions et validation de notre approche.....	105
IV. 5. 1.	Fonction diélectrique.....	105
IV. 5. 2.	Dispersion d'indices de réfraction	108
IV. 5. 3.	Spectre d'absorption.....	113
IV. 5. 4.	Discussion.....	114
IV. 6.	Autres propriétés optiques	117
IV. 6. 1.	Spectres de la fonction des pertes d'énergie d'électrons EELF	117
IV. 6. 2.	Réflexivité optique.....	120
IV. 6. 3.	Règle de sommation « Sumrule ».....	122
IV. 7.	Conclusion.....	124
	Références.....	125
	Conclusion Générale.....	127

TABLE DES FIGURES

Chapitre I. Généralités sur le niobate de lithium

I.1. Montage de la méthode de tirage Czochralski	9
I.2. (a) Maille primitive rhomboédrique et (b) maille conventionnelle hexagonale du niobate de lithium.....	12
I.3. (a) Convention d'axes dans la maille hexagonale [Scrymeour (2005)]; Les losanges (en pointillés) représentent la maille primitive du LN. (b) Les plans miroirs sont les plan (yz) et (c) les plans de clivage sont disposés en parallèle tel que le plan ABCD relie les sites vacants de lithium V_{Li} . Les atomes d'oxygène ne sont pas représentés dans les figures (a) et (b). [Weis (1985)].....	13
I.4. Structure et phase de $LiNbO_3$: (a) phase paraélectrique (pas de polarisation), (b) phase ferroélectrique. Les plans d'oxygènes sont représentés par des lignes [Weis (1985)].....	15
I.5. Comparaison entre l'arrangement d'atomes A, B et d'oxygènes O et leur coordination ionique dans : (a) une pérovskite ABO_3 et (b) le $LiNbO_3$ [Schirmer (2009)].....	15
I.6. (a) Schéma illustratif de la déformation d'un réseau ionique, dans le cas d'un petit polaron (b) et d'un grand polaron (c)	20
I.7. Visualisation des orbitales fondamentales de l'ion Nb^{4+} formant le polaron dans le LN. (a) représente le petit polaron libre dans Nb^{4+} . (b) représente les deux ions voisins Nb_{Nb} et Nb_{Li} (antisite) sans électrons. (c) est le petit polaron lié à l'antisite Nb_{Li} et (d) est le bipolaron formé par deux électrons appariés occupant la liaison entre ions voisins Nb_{Nb} et Nb_{Li} . [Schirmer (2009)].....	22
I.8. (a) Schéma illustratif de l'énergie E_0 d'un électron occupant un état énergétique $ a\rangle$ et (b) des énergies contribuant à la stabilisation de polaron.....	23
I.9. Spectre d'absorption d'un polaron lié. La mesure expérimentale de M (résonance) et W (largeur à mi-hauteur) permet, en principe de déterminer l'énergie élastique E et l'énergie de pré-localisation ϵ	25

I. 10. Représentation des courbes $\alpha^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (transitions indirectes) pour différents cristaux LiNbO_3 [Dhar 1990]. La figure en inset représente la variation de l'énergie de gap en fonction de la température de réduction des échantillons 600-1100°C (les différentes concentrations des échantillons congruents ont été obtenues en élevant la température). L'énergie de gap E_g a été chaque fois déterminée par les auteurs en extrapolant l'asymptote déterminé à partir des points expérimentaux de haute énergie ($h\nu > 3.8\text{eV}$)..... 29

I.11. Courbes de dispersion des indices de réfraction ordinaire n_o (lignes continues) et extraordinaire n_e (lignes pointillées) du LN congruent (48,38 % mol. Li_2O) (en noir) et stœchiométrique (50% mol. Li_2O) (en rouge) à température ambiante, d'après l'équation de Sellmeier établie par Schlarb et Betzler [Schlarb (1993)]..... 31

Chapitre II. Méthodes *Ab initio*

II.1. Schéma de comparaison entre un système réel et l'approche de Khon-Sham [Lee (2012)] 47

II.2. Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham 50

II.3. Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite) d'après [Lee (2012)]..... 52

II.4. Illustration de la signification de Δ et de la discontinuité du potentiel U_{xc} à travers les dispersions électroniques d'un système à n électrons (à gauche) et à un autre à $n+1$ électrons (à droite) calculées par la DFT (par les équations de Khon et Sham) [Godby (1988)]..... 58

II.5. Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères *muffin tin* (S) de rayon R_{mt} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW..... 63

II.6. Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides..... 69

Chapitre III. Propriétés électronique du niobate de lithium

III.1. Maille primitive rhomboédrique du niobate de lithium LiNbO_3 76

III.2. Représentation des niveaux atomiques de valence obtenus par calcul relativiste (lignes droites continues) et non relativiste (lignes droites en pointillés) pour les atomes (a) Li, (b) Nb et (c) O. L'origine des énergies est prise au maximum de la bande de valence..... 78

<p>III.3. Représentation de la stabilisation ($E_{NR}-E_{RL}$) des énergies des orbitales s, p, p^*, d et d^* calculées par les approximations non relativiste et relativiste pour les atomes Li, Nb et O du LN. Les tracés en pointillés ne sont que des guides visuels.....</p>	80
<p>III.4. Réseau réciproque et ses vecteurs de base correspondant à la maille hexagonale du niobate de lithium. Les points Γ, M, K, A, L, H sont les points de haute symétrie délimitant la Zone de Brillouin Irréductible (ZBI). Les directions $\Lambda \equiv (\Gamma K)$, $\Delta \equiv (\Gamma A)$ et $\Sigma \equiv (\Gamma M)$ sont celles sélectionnées pour tracer les dispersions électroniques, figure III.5.....</p>	81
<p>III.5. Dispersions électroniques du LN dans la phase ferroélectrique calculées pour les points de haute symétrie de la zone de Brillouin Γ, M, K, A, L et H et les directions (Σ), (Λ), et (Δ) liants ces points (voir figure III.4 et tableau III.2 pour la symbolique). Ces dispersions ont été obtenues en utilisant la méthode DFT-GGA.....</p>	83
<p>III.6. Comparaison entre les dispersions électroniques du SLN obtenues par GGA (PBE) et GGA-mBJ.....</p>	86
<p>III.7. (a) Densité d'états partielle (TDOS) du lithium (Li), (b) du niobium (Nb) et (c) d'oxygène (O) du LiNbO_3 dans la phase ferroélectrique. (d) Densité d'états totale (TDOS) du LiNbO_3.....</p>	88
<p>III.8. Structure de bande du LN obtenue par Inbar et Cohen [Inbar (1996)]. Le niveau profond à ~ -30 eV fut attribué par erreur aux états s du lithium. C'est en fait celui des états p du niobium.</p>	89
<p>III.9. Densité de charge électronique obtenue dans le plan $(11\bar{2}0)$ illustré en 2D (à gauche et en 3D (à droite).....</p>	90
<p>III.10. Dispersions des bandes d'énergie au voisinage du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction, calculées par la méthode GGA(PBE).....</p>	91

Chapitre IV. *Propriétés optiques du niobate de lithium*

<p>IV.1. Spectre d'absorption α en fonction de l'énergie de photon du niobate de lithium quasi stœchiométrique (NSLN) à température ambiante, reproduit à partir des données de Dhar et Mansingh [Dhar 1990].....</p>	98
--	----

IV.2. (a) Spectres d'absorption $\alpha^{1/2}$ en fonction de l'énergie de photon du niobate de lithium (isolant) [Dhar 1990]; les cristaux LN1, LN2, ...LN5 sont des CLN avec différentes concentration et le LN0 est un NSLN. (b) Pour comparaison, celui du germanium (semi-conducteur) [MacFarlane (1955)].....	99
IV.3. Spectres d'absorption en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ du NSLN (noté LN0), reproduit à partir des mesures de Dhar et Mansingh [Dhar 1990]. (a) pour $r=2$ (gap indirect) et (b) pour $r=1/2$ (gap direct).....	100
IV.4. Partie réelle $\epsilon'(\omega)$ et partie imaginaire $\epsilon''(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ du SLN, dans les polarisations xx (à gauche) et zz (à droite). Les courbes en continu (rouges) représentent les résultats bruts de la GGA (3.48 eV). Les courbes en points sont les résultats obtenus par la correction « scissor » en ajustant l'énergie de gap par rapport à la valeur expérimentale (3.78 eV) et les courbes en pointillés par rapport à l'énergie de gap obtenue par GW (4.71 eV). Les courbes épaisses (noir) sont les résultats correspondant à notre énergie de gap (4.9 eV) reproduisant la valeur de l'indice de réfraction extraordinaire à basse fréquence.....	106
IV.5. Dispersions des indices de réfraction $n(\omega)$ et des coefficients d'extinction $k(\omega)$ du SLN. Les courbes en continu (rouges) représentent les résultats bruts de la GGA (3.48 eV). Les courbes en points, en pointillés et en continu (épaisses et noir) représentent les corrections « scissor » ajustées sur la valeur expérimentale du gap (3.78 eV), sur sa valeur théorique obtenue par GW (4.71 eV) et sur la valeur corrigée (4.9 eV) respectivement.....	109
IV.6. Dispersions des indices de réfraction (a) extraordinaire n_e et (b) ordinaire n_o . Les dispersions théoriques calculées avec diverses valeurs de gap (3.48, 4.71 et 4.9 eV) sont à comparer aux dispersions expérimentales corrigées (le terme IR de l'équation de Sellmeier de Schlarb et Betzler [Schlarb (1993)] a été supprimé). Les points expérimentaux sont ceux de Jundt et al [Jundt (1990)].....	112
IV.7. Zoom sur la densité d'états totale du SLN montrant les 2 maxima de la BC et BV.....	113
IV.8. Spectres d'absorption $\alpha(\omega)$ du SLN pour les polarisations ordinaire (à gauche) et extraordinaire (à droite). Les courbes en continu (rouges) représentent les résultats bruts de la GGA (3.48 eV). Les courbes en points, en pointillés et en continu (épaisses et noir) représentent les corrections « scissor » ajustées sur la valeur expérimentale du gap (3.78 eV), sur sa valeur théorique obtenue par GW (4.71 eV) et sur la valeur corrigée (4.9 eV) respectivement.....	114

IV.9. Fonction des pertes d'énergie d'électrons $L(\omega)$ du SLN, calculée pour les polarisations ordinaire xx (à gauche) et extraordinaire zz (à droite). Les courbes en continu (rouges) représentent les résultats bruts de la GGA (3.48 eV). Les autres courbes sont obtenues après correction du gap (voir légende)..... 118

IV.10. Densité d'états totale du SLN montrant les principaux pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon''(\omega)$ et ceux de la fonction de pertes d'énergie des électrons (EELF)..... 120

IV.11. Réflectivité $R(\omega)$ du SLN calculée pour la polarisation xx (à droite) et pour la polarisation zz (à gauche) (voir légende). 121

IV.12. Nombre effectif d'électrons N_{eff} du SLN dans la phase ferroélectrique, calculé en fonction de l'énergie (eV) et pour les polarisations xx (à gauche) et zz (à droite) (voir la légende)..... 123

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I. Généralités sur le niobate de lithium

I.1. Positions atomiques et distances interatomiques du NSLN dans la phase ferroélectrique [Abrahams 997 (1966) ; Abrahams 1013 (1966) ; Abrahams 1019 (1966)].....	14
I.2. Coefficient de distribution effectif K_{eff} de quelques dopants et ions compensateurs de charges (Mg^{2+} , Zn^{2+}) dans le LN congruent.....	19
I.3. Fréquences théoriques et expérimentales des 4 modes transverses $A_1[\text{TO}]$ et longitudinaux $A_1[\text{LO}]$ dans la phase ferroélectrique.....	26
I.4. Fréquences théoriques et expérimentales [en cm^{-1}] des 9 modes transverses $E[\text{TO}]$ et longitudinaux $E[\text{LO}]$ de la phase ferroélectrique du LN.....	27
I.5. Paramètres de l'équation de Sellmeier généralisée, pour les indices de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e [Schlarb (1993)].....	31

Chapitre II. Méthodes *Ab initio*

II.1. Valeurs théoriques de l'énergie de gap comparées à d'autres valeurs (GW et expérience) (en eV) [voir Tran (2009) ; Koller (2011) et leurs références]. Les valeurs de c obtenues par l'équation (II.51) et celle de c_{opt} qui mènent au gap expérimental sont données dans [Koller (2011)].....	61
--	----

Chapitre III. Propriétés électronique du niobate de lithium

III.1. Niveaux énergétiques des orbitales atomiques s, p et d (en eV) obtenue dans les approximations non relativiste (NR) et relativiste (RL) pour les atomes Li, Nb et O	79
III.2. Point de haute symétrie de la ZBI choisie et leurs coordonnées donnés dans la base des vecteurs (a^* , b^* , c^*) [Kittel (1996)].....	82
III.3. Valeurs de l'énergie de bande interdite calculées dans notre étude (GGA) et dans des études précédentes par différentes méthodes. Unité en eV	84

III.4. Energies de saut évaluées à partir des largeurs de bande et données en meV. J_{Nb} correspond au saut entre les atomes du niobium dans la bande de conduction de plus basse d'énergie et J_o correspond au saut entre les atomes d'oxygènes dans la bande de valence de plus haute d'énergie 93

Chapitre IV. Propriétés optiques du niobate de lithium

IV.1. Permittivités diélectriques statiques $\epsilon'_{xx}(\omega=0)$ et $\epsilon'_{zz}(\omega=0)$. Les énergies de gap correspondantes sont aussi mentionnées, ainsi que la permittivité moyenne $\epsilon'(\omega=0)$ 107

IV.2. Energies de résonance E_1 , E_2 et E_3 (maxima de ϵ'') correspondant aux transitions interbandes, et énergie E_{min} (minimum de ϵ'' situé entre E_2 et E_3) données dans les directions xx et zz (en eV)..... 108

IV.3. Comparaison entre les valeurs d'indices de réfraction que nous avons calculées à basse fréquence et d'autres résultats, expérimentaux et théoriques 110

IV.4. Principaux pics de la fonction des pertes d'énergie d'électron EELF (en eV) : comparaison entre nos résultats et d'autres résultats, expérimentaux et théoriques.... 119

IV.5. Réflectivité R_{xx} et R_{zz} à 0 eV. Les énergies de gap correspondantes sont aussi mentionnées à titre indicatif..... 121

IV.6. Nombre effectif d'électrons N_{eff} : comparaison entre nos résultats et d'autres résultats théoriques..... 123

INTRODUCTION GENERALE

Le niobate de lithium (LiNbO_3 , LN) est un oxyde ferroélectrique doté de différentes propriétés (électro-optiques, optiques non linéaires, piézoélectriques, photo-réfractives et photo-élastiques). Ces propriétés sont influencées par la grande concentration de défauts antisites de niobium dans le LN congruent [Lerner (1968)]. Cette concentration peut être réduite par compensation de charges (par exemple en dopant le matériau par Mg [Polgár (1986); Furukawa (1990); Hu (1991)]) ou en ajustant la composition intrinsèque près de la stœchiométrie [Dhar (1990); Malovichko (1993); Chen (2002)].

Les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et optiques du LN congruent (congruent LN, CLN) et du LN proche de la stœchiométrie (nearly stœchiométrique LN, NSLN) et leurs applications ont été compilées dans plusieurs publications, dont nous rapportons ici la plus citée [Weis (1985)], et livres [Günter 1 (2006) ; Günter 2 (2007); Günter 3 (2007); Volk (2008)].

Ces diverses propriétés du LN ouvrent la voie à diverses applications technologiques, tant en optique intégrée qu'en optique massive. C'est un excellent matériau pour la fabrication des modulateurs optiques de type Mach-Zehnder dans les systèmes de télécommunication, ou les convertisseurs de fréquences. Il est utilisé aussi dans les cellules à effet Pockels, etc. Ce nombre impressionnant de propriétés en font un matériau de choix pour les applications en opto-électronique 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.

En parallèle à ce développement technologique important, les cinquante dernières années sont accompagnées d'une révolution remarquable des méthodes de calcul dites *ab initio* qui ont la particularité de ne dépendre d'aucun paramètre ajustable

expérimentalement, et à ne considère que les caractéristiques fondamentales des matériaux étudiés, à savoir les positions atomiques, le numéro atomique,...etc. Ceci est nourri des progrès rapides des moyens de calculs mis à la disposition de la communauté scientifique. Bien que 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 la conception de nouveaux matériaux.

En utilisant les méthodes *ab initio*, basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [Hohenberg (1964); Kohn (1965)], Inbar et Cohen [Inbar (1996)] ont analysé l'aspect de l'instabilité ferroélectrique par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) dans le LN stœchiométrique (SLN). Récemment, en appliquant la méthode de la dynamique moléculaire et la méthode des pseudopotentiels par le code ABINIT, Qing et Cohen [Qing (2011)] ont réétudié l'origine de la pyroélectricité et ils l'ont attribuée au changement anharmonique de la structure cristalline avec la température et la charge effective (Born effective charge) sur les ions et non pas à l'augmentation du désordre de la polarisation avec la température. Kohiki et co-auteurs [Kohiki (1998)] ont calculé par la méthode des ondes plane augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) la fonction EELF (Electron Energy Loss Function) afin de les comparer à celle obtenue par le spectre de photoémission des rayons X. Sans être exhaustifs, nous citons aussi d'autres travaux qui avaient comme objectifs le calcul des modes de vibrations des phonons tel que l'article de Caciuc et al [Caciuc (2000)] en utilisant la méthode FP-LAPW du code Wien97, de Parlinski et al [Parlinski (2000)] en utilisant la méthode des pseudo-potentiels ultra-softs implémentée dans le code VASP. D'autre travaux *ab initio* se sont intéressés à l'étude des défauts intrinsèques [Li (2007); Nahm (2008); Xu (2008)], en utilisant le code VASP, et extrinsèques du LN [Xu (2010) ; Noiret (2011)] en utilisant les codes VASP et CRYSTAL respectivement. L'énergie du gap a été discutée récemment par [Schmidt (2008); Thiefelder (2010)] en utilisant la méthode GW (Green's function G and screened Coulomb interaction W).

Nous avons constaté une grande dispersion de valeurs théoriques reportées pour l'énergie de gap du SLN et que la seule valeur expérimentale qui existe et qui fait référence est discutable. Nous pouvons conclure que ce paramètre très important n'est pas bien défini jusqu'à maintenant. Pour cette raison, nous voulons aborder ce problème en utilisant une nouvelle approche basée, essentiellement sur la réponse diélectrique et l'opérateur « scissor ». Cet opérateur constitue une correction empirique qui peut être appliqué aux énergies de gap sous-estimées par l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du Gradient Généralisé (GGA).

L'originalité de notre méthode est d'appliquer cette procédure « scissor » afin de reproduire la valeur d'indice de réfraction du SLN, qui est normalement bien connue [Schlarb (1993)] et probablement plus fiable que la valeur expérimentale de l'énergie de gap déduite du spectre d'absorption [Dhar (1990)] se basait la majorité des études théoriques précédentes. Nous fournissons aussi de nouvelles prédictions concernant les masses effectives et les intégrales de saut Nb-Nb et O-O.

Nous étudions par la suite, les différentes propriétés optiques du SLN pour différents shifts du « scissor » (par rapport à l'énergie de gap expérimentale, par rapport à l'énergie de gap obtenue par l'approximation GW et celle que nous proposerons) dans le but de donner des analyses comparatives.

Le présent manuscrit comporte quatre chapitres. Le premier chapitre présente un état de l'art sur le niobate de lithium : sa structure, les diverses méthodes employées pour son élaboration, ses défauts intrinsèques et leurs modèles, et ses propriétés optiques, notamment l'absorption et l'indice de réfraction, sur lesquels se base notre approche. Une section a été consacrée à la définition du concept polaron et ses modalités de formation dans le LN.

Dans le deuxième chapitre, nous définissons les concepts de base de la DFT ainsi que ses différentes approximations en particulier l'approximation LDA, GGA et ses versions. Le Wien2k est à base d'ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (full potential linearised augmented plane wave FP-LAPW) que nous définissons ainsi dans ce deuxième chapitre. Nous indiquerons à la fin de ce chapitre, les principales considérations techniques qui doivent être prise en compte lors des calculs *ab initio* en général, et le Wien2k précisément.

Le troisième chapitre constitue la première partie de nos résultats ; il constitue une étude complète et détaillée des propriétés électroniques du niobate de lithium stœchiométrique (SLN). Le calcul de l'énergie de gap à travers les points et directions de haute symétrie de la zone de Brillouin irréductible (ZBI) a été fait en utilisant la GGA-PBE et la méthode mBJ (potentiel modifié de Beck-Jonhson) récemment implémentée dans le Wien2k. Nous avons aussi calculé et discuté les densités d'états, les densités de charge, les masses effectives et les intégrales de saut des électrons de la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC).

Dans le quatrième chapitre, nous proposons une nouvelle approche pour la détermination de l'énergie de gap du SLN puisque, comme nous l'avons mentionné précédemment, cette dernière constitue encore un sujet de débat. Cette approche se base non pas sur le front d'absorption mais sur les indices de réfraction. Nous verrons qu'elle aboutit à une correction très significative de l'énergie de gap.

Références

- Caciuc V, Postnikov A V and Brostel G, *Phys. Rev. B* **61**(2000) 8806.
- Chen Y L, Xu J J, Zhang X Z, Kong Y F, Chen X J, Zhang G Y, *Appl. Phys. A* **74**, (2002) 187–190.
- Dhar A and Mansingh A, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 5804.
- Furukawa Y, Sato M, Nitanda F, Ito K, *J. Cryst. Growth* **99** (1990) 832.
- Günter P, Huignard J P, *Photorefractive Materials and Their Applications 1 (Springer Series in Optical Sciences, 113, 2006).*
- Günter P, Huignard J P, *Photorefractive Materials and Their Applications 2 (Springer Series in Optical Sciences 114, 2007).*
- Günter P, Huignard J P, *Photorefractive Materials and Their Applications 3 (Springer Series in Optical Sciences 115, 2007).*
- Hohenberg P and Kohn W, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- Hu L. J, Chang Y H, Yen F S, Lin S P, Lin I N, Lin W H, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 7635.
- Inbar I and Cohen R E, *Phys. Rev. B* **53** (1996)1193.
- Kohiki S, Arai M, Yoshikawa H and Fukushima S, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 14572.
- Kohn W and Sham L J, *Phys. Rev. A* **140** (1965)1133–1137.
- Lerner P, Legras E, and Dumas J. P, *J. Cryst. Growth* **3/4** (1968) 231.
- Li Q, Wang B, Woo C H, Wang H and Wang R, *J. of Phys. and Chem. of Solids* **68** (2007) 1336.
- Malovichko G I, Grachev V G, Kokanyan E P, Schirmer O F, Betzler K, Gather B, Jermann F, Klauer S, Schlarb U et Wohlecke M, *Applied Physics A* **56** (1993) 103-108.
- Nahm H H and Park C H, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 184108.
- Noiret I, Schamps J, Ran Lim Ae, *Optical Materials* **34** (2011) 465.
- Parlinski K, Li Z Q and Kawazoe Y, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 272.
- Polgár K, Kovács L, Földári I, Cravero I, *Solid State Commun.* **59** (1986) 375.
- Qing Peng and Cohen R E, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 220103(R).
- Scharb U and Betzler K, *Phys. Rev. B* **48** (1993)15613.
- Schmidt W G, Albrecht M, Wippermann S, Blankenburg S, Rauls E, Fuchs F, Rödl C, Furthmüller J and Hermann A, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 035106.
- Thierfelder C, Sanna S, Schindlmayr A and Schmidt W G, *Phys. Status Solidi C* **7** (2010) 362.
- Volk T and Wöhlecke M, *Lithium Niobate, Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching (Springer Series in Materials Sciences 113, 2008).*
- Weis R S and Gaylord T K, *Appl. Phys. A* **37** (1985) 191.
- Xu H, Chernatynskiy A, Lee D, Sinnott S B, Gopalan V, Dierolf V, and Phillpot S R, *Phys. Rev B* **82** (2010)184109.
- Xu H, Lee A D, He J, Sinnott S B, Gopalan V, Dierolf V, and Phillpot S R, *Phys. Rev B* **78** (2008) 174103.

GENERALITES SUR LE NIOBATE DE LITHIUM

Les cristaux de niobate de lithium (LN) ne sont généralement pas conformes à la formule exacte 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 physiques du matériau. Ce premier chapitre propose une revue non exhaustive sur la croissance des cristaux de LN, leur composition, leur structure, leurs défauts intrinsèques et extrinsèques. Nous donnons les caractéristiques de la phase ferroélectrique et nous soulignons la différence entre la phase para-électrique et la phase ferroélectrique. Ce chapitre décrit ensuite, brièvement, la formation des polarons électroniques et les modes de phonons impliqués. Il aborde enfin les propriétés optiques anisotropes du LN (biréfringence, dichroïsme).

I. 1. Introduction

Le niobate de lithium (LN) est un matériau qui n'existe pas dans la nature. Il a été synthétisé pour la première fois dans les laboratoires Bell en 1949 [Matthias (1949)]. Dès les années 60, ses nombreuses propriétés physiques liées à sa structure polaire (ferroélectricité, piézoélectricité, effets électro-optiques et acousto-optiques, propriétés optique non linéaires) ont fait l'objet de plusieurs études ; une première série d'articles de revue est parue en 1966 [Nasseau 983 (1966) ; Nasseau 989 (1966) ; Abrahams 997 (1966) ; Abrahams 1013 (1966) ; Abrahams 1019 (1966)], et les travaux sur le LN se sont intensifiés dans les années 70, avec la découverte de l'effet photovoltaïque (PV) de volume par Glass en 1975 [Glass (1975)].

Le célèbre ouvrage de Lines et Glass [Lines (1977)] consacré aux matériaux ferroélectriques, paru en 1977, réserve déjà une large place au niobate de lithium et un premier livre entièrement consacré au LN a été publié en 1978 [Räuber (1978)]. Les propriétés photoréfractives (PR) exceptionnelles du LN, dues essentiellement 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) et aussi de leurs inconvénients dans d'autres applications, notamment en optique non linéaire (défocalisation des faisceaux, endommagement optique). Le niobate de lithium est donc aussi largement présent dans les ouvrages consacrés à la photoréfractivité [Günter (1988); Günter (1989); Günter (2006); Günter (2007); Günter (2007)].

A partir de la fin des années 80, la croissance cristalline du LN s'est considérablement développée et perfectionnée, d'une part pour produire des cristaux de grand diamètre (3 pouces puis 4 pouces) destinés aux applications électroniques (filtres acoustiques de surface¹) et optiques (modulateurs électro-optiques, convertisseurs de fréquence), d'autre part pour éradiquer les défauts intrinsèques réputés responsable de l'effet PR.

¹ Près de 90% du tonnage de cristaux du LN produits est consacré à cette application, essentiellement pour les téléphones cellulaires.

Pour une revue exhaustive du niobate de lithium et ses applications, le lecteur pourra se référer au papier de Weis et Gaylord [Weis (1985)] ou à l'ouvrage le plus récent publié à ce jour [Volk (2008)].

I. 2. Croissance des cristaux de LiNbO_3

I. 2. 1. Définition de la composition

Les cristaux de LN ont une tendance forte à la non stœchiométrie caractérisée par un déficit en lithium dans le cristal. Ceci peut être expliqué par le fait que les liaisons Li-O présentent un caractère plus ionique que les liaisons Nb-O, ce qui entraîne que les ions Li^+ sont moins liés au cristal que les ions Nb^{5+} [Volk (2008)]. Les ions lithium peuvent donc par conséquent migrer plus facilement lors de la croissance cristalline entraînant un déficit en lithium dans le cristal.

La composition intrinsèque est généralement décrite par l'une des deux formules suivantes :

- Le ratio Li/Nb :

$$R_j = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]} \quad (\text{I.1})$$

- La fonction molaire de lithium :

$$X_j = \left(\frac{[\text{Li}]}{[\text{Li}] + [\text{Nb}]} \right) \times 100 \quad (\text{I.2})$$

$[\text{Li}]$ et $[\text{Nb}]$ représentent les concentrations molaires en lithium et en niobium respectivement et l'indice j vaut "m" ou "c", selon que l'on désigne respectivement le bain (*melt*) ou le cristal. Le taux X_j s'exprime en mole %. La composition congruente varie selon les auteurs de 48.35 à 48.68 %mol. Li [Prokhorov (1990); Bordui (1992), Baumann (1993); Polgar (1997); Arizmendi (2004)]. Du fait de cette déficience en lithium, l'obtention des cristaux quasi stœchiométriques ($X_c > 49.8$ mol.Li) implique de partir d'un bain très fortement riche en lithium ou de recourir à des techniques particulières.

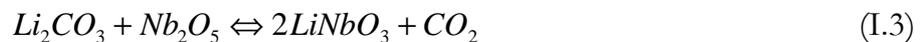
I. 2. 2. Revue des différentes techniques de croissance

Plusieurs méthodes de croissance ont été développées pour synthétiser les cristaux de niobate de lithium. Elles permettent d'obtenir une large gamme de composition. Cependant l'obtention des cristaux stœchiométriques demeure délicate et des efforts considérables ont été déployés pour perfectionner les techniques de croissance et obtenir des cristaux stœchiométriques à très faibles déficit en lithium ($X_j > 49.95$ mole %) [Malovichko (1992); Malovichko (1993)].

Nous présentons ici brièvement quelques une des techniques de croissance.

I. 2. 2 a) Croissance Czochralski

Actuellement la majorité des cristaux commercialement disponibles est obtenue par la technique de tirage Czochralski [Czochralski (1918)]. C'est une méthode assez facile à mettre en œuvre et qui permet d'obtenir des cristaux de bonne qualité et de grande taille. Pour synthétiser le LiNbO_3 , on mélange dans le bain de départ les poudres Li_2CO_3 et Nb_2O_5 , qui après fusion réagissent ainsi :



Le principe de la technique Czochralski 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 I.1.

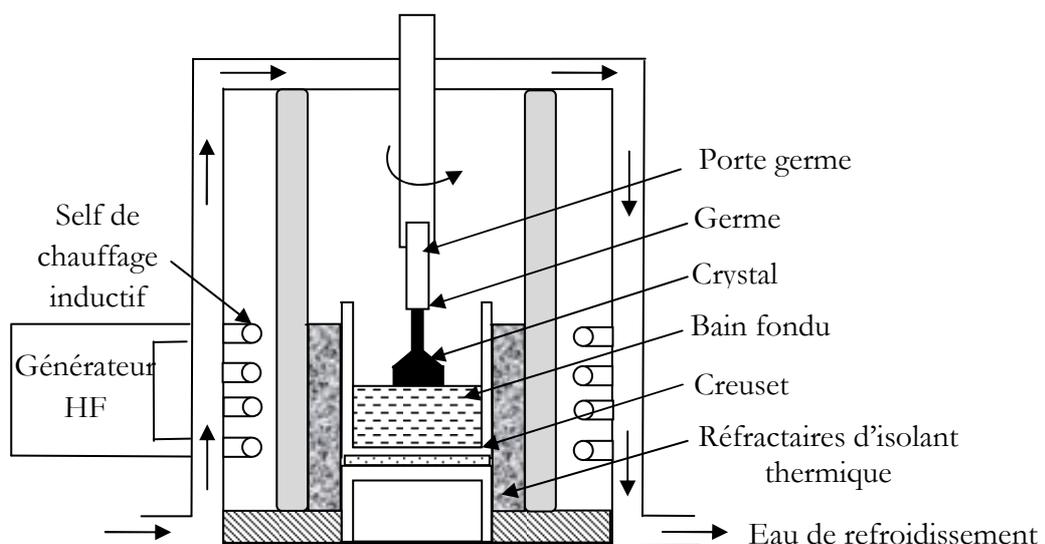


Figure I.1. Montage de la méthode de tirage Czochralski

Le bain est chauffé jusqu'à une température légèrement supérieure à la température de fusion. Le germe mono-cristallin, 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.

1.2.2 b) Croissance par la technique HTTSSG

La technique HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solid Solution Growth) a été développée par K. Polgar et al. [Polgar (1997); Polagar (2002)]. Elle découle du constat que des propriétés inhabituelles furent observées dans des cristaux de LN obtenus à partir d'un bain contenant 6 wt% de K_2O : ils ne contenaient que très peu de potassium et leur composition était plus proche de la stœchiométrie [Malovichko (1993)]. En améliorant cette technique, la composition des cristaux est la plus proche du ratio stœchiométrique $Li/Nb = 1$ obtenue jusqu'alors. Les composés sont mélangés dans un creuset en platine selon des proportions définies ($0,95 < [Li]/[Nb] < 1,0$; $0,20 < [K]/[Nb] < 0,38$) et placés dans un four.

Cette technique de croissance particulière, parfois appelée improprement « méthode Czochralski avec dopage potassium » s'apparente en fait à la croissance en solution et a été baptisée HTTSSG.

1.2.2 c) Technique VTE

La VTE (Vapor Transport Equilibrium) est une technique particulière de traitement permettant de modifier a posteriori la composition du cristal [Bordui 1992; Jundt 1990]. Initialement, le cristal de LN est généralement de composition congruente. Ce cristal est placé à proximité d'une masse importante de poudre de LN riche en Li. L'ensemble est porté à haute température (environ 1100 °C). Par des mécanismes de transport en phase vapeur et de diffusion à l'état solide, le rapport $[Li]/[Nb]$ du cristal s'équilibre avec celui de la poudre.

Cette technique permet d'obtenir des cristaux dans toute la gamme de composition, et particulièrement des cristaux stœchiométriques. Toutefois, le processus est lent et la profondeur de traitement n'excède pas généralement le millimètre. Cette méthode est

donc appliquée en général à des petits cristaux ou à des substrats de faible épaisseur que l'on veut rendre stœchiométriques, notamment pour des applications en optique intégrée [Kaminow (1973) ; Schmidt (1974)].

1. 2. 2 d) Croissance des fibres cristallines

Parmi les méthodes de croissance des cristaux du niobate de lithium, une méthode originale est la croissance des cristaux sous forme de fibres cristallines [Feigelson (1985); Feigelson (1986)]. En particulier, la technique dérivée de la technique de la goutte pendante (micro pulling down, μ PD) présente l'intérêt de permettre de tirer des fibres cristallines d'assez grande longueur (jusqu'à 1m) pour des diamètres allant de 300 microns jusqu'au millimètre. Le principal avantage de cette technique est de pouvoir produire rapidement des échantillons d'étude, avec un contrôle direct de la composition et du dopage.

1. 3. Structure cristalline du LiNbO_3

La structure du LN en dessous de sa température de Curie T_c (environ 1210 °C pour le LN congruent [Nassau (1966)]), transite de la phase para-électrique (stable à $T \geq T_c$) vers la phase ferroélectrique (FE) [Matthias (1949), Schweinler (1952)]. Dans les deux phases, le LN possède une symétrie trigonale (la transition est $\bar{3}m \rightarrow 3m$). Il peut être décrit soit par une maille rhomboédrique soit par une maille hexagonale [Weis (1985)]. La maille rhomboédrique primitive possède deux unités formulaires LiNbO_3 donc 10 atomes (figure I.2(a)). La maille hexagonale conventionnelle (figure I.2(b)) contient 6 unités formulaires, avec 6 plans d'oxygènes successifs.

Pour un LN quasi stœchiométrique (NSLN) à température ambiante, Abrahams et al [Abrahams 997-1012 (1966)] ont déterminé, en utilisant la technique de diffraction des rayons X, les paramètres de la maille hexagonale ($a_H=5.148\text{\AA}$ et $c=13.863\text{\AA}$). A partir de ces derniers, les paramètres de la maille rhomboédrique (a_R, α) peuvent être déduite en utilisant la relation :

$$\begin{cases} a_R = \frac{\sqrt{(3a_H^2 + c^2)}}{3} \\ \alpha = 2 \sin^{-1} \left(\frac{3}{2} \sqrt{3 + \left(\frac{c}{a_H} \right)^2} \right) \end{cases} \quad (\text{I.4})$$

Ces équations donnent : ($a_R = 5.494 \text{ \AA}$, $\alpha = 55.867^\circ$).

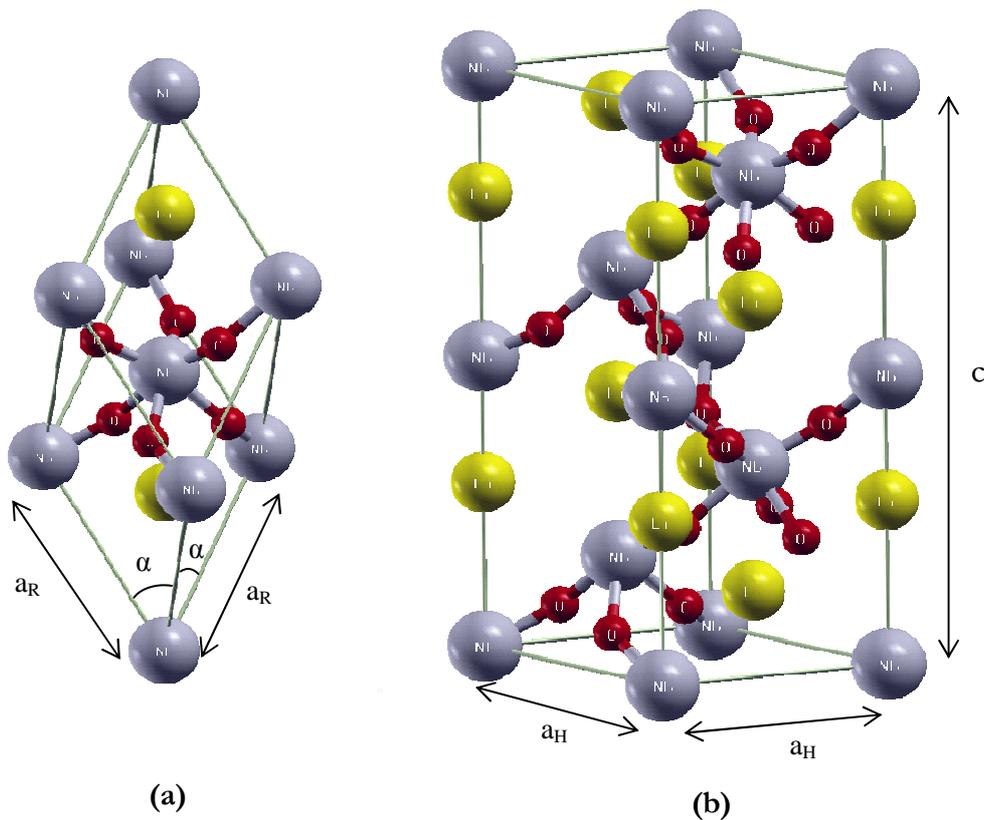


Figure I.2. (a) Maille primitive rhomboédrique et (b) maille conventionnelle hexagonale du niobate de lithium.

Un schéma illustratif de l'arrangement des atomes du LiNbO₃ projetés dans le plan (0001) est donné dans la figure I.3 (a). L'axe x est choisi parallèle à l'un des trois axes cristallographiques équivalents (a_1 , a_2 , a_3) perpendiculaires aux plans miroirs (yz) (voir figure I.3 (b)).

Les plans de clivages préférentiels du LN sont (01 $\bar{1}$ 2), ($\bar{1}$ 012) et (1 $\bar{1}$ 02) [Boyd (1964)]. Ces plans (disposés en parallèle comme le montre la figure I.3(c)) passent par les sites vacants octaédriques qui se situent entre les atomes de lithium et ceux de niobium.

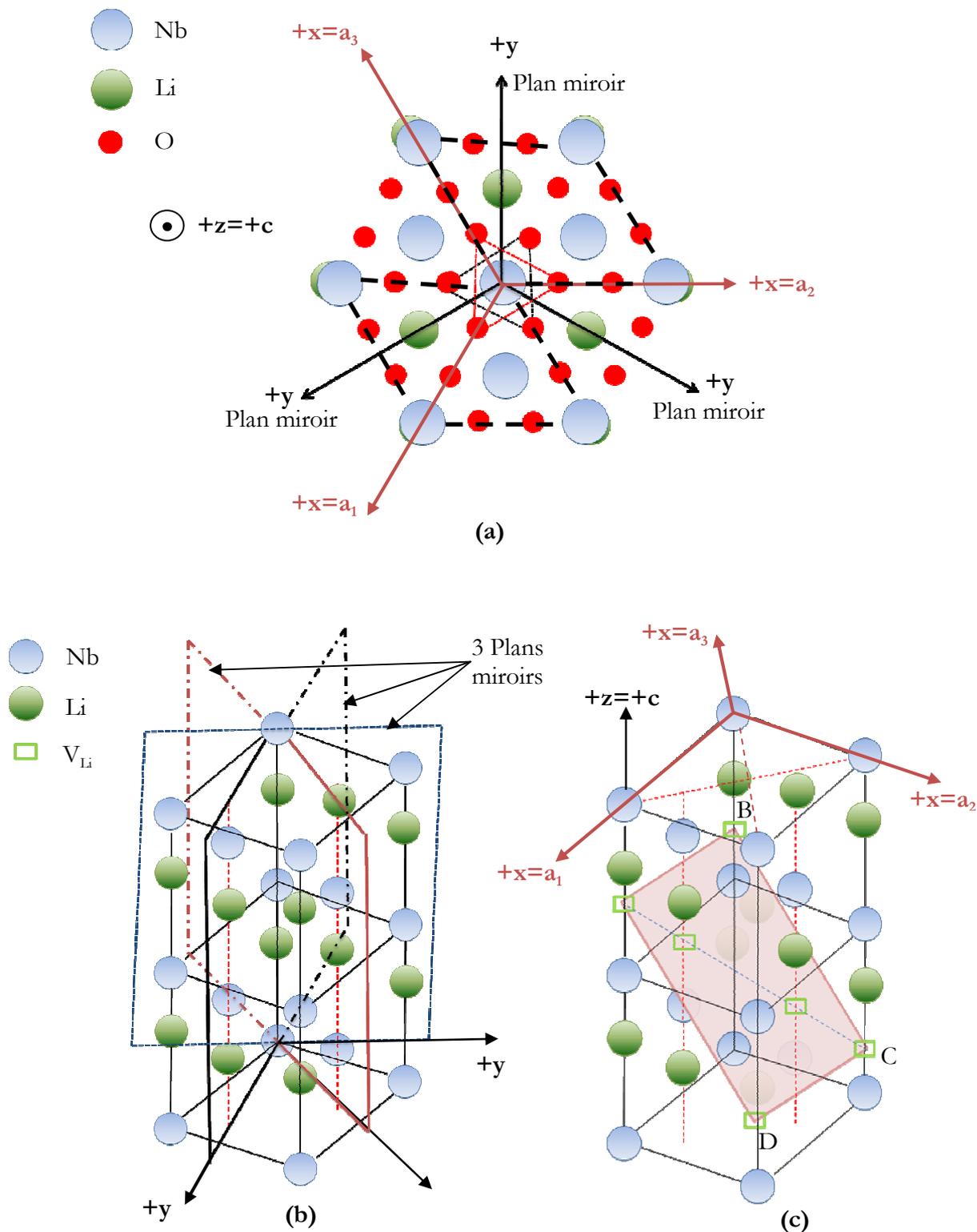


Figure I.3. (a) Convention d'axes dans la maille hexagonale [Scrymeour (2005)]; Les losanges (en pointillés) représentent la maille primitive du LN. (b) Les plans miroirs sont les plan (yz) et (c) les plans de clivage sont disposés en parallèle tel que le plan ABCD relie les sites vacants de lithium V_{Li} . Les atomes d'oxygène ne sont pas représentés dans les figures (a) et (b). [Weis (1985)].

Les positions atomiques dans la maille hexagonale et les distances interatomiques pour le NSLN à température ambiante reportées par Abrahams et al [Abrahams 997 (1966); Abrahams 1013 (1966); Abrahams 1019 (1966)] sont regroupées dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Positions atomiques et distances interatomiques du NSLN dans la phase ferroélectrique [Abrahams 997 (1966); Abrahams 1013 (1966); Abrahams 1019 (1966)]

Positions atomiques (Nb est pris pour l'origine)			
Li	x=0.2829	y=0.2829	z=0.2829
Nb	x=0	y=0	z=0
O	x=0.1128	y=0.3601	z=0.7201
Distances interatomiques (Å)			
Nb-Nb	3.765	Nb-O	1.876
Li-Li	3.765		2.130
Nb-Li	3.010	Li-O	2.063
	3.050		2.245
	3.381		2.291
	3.922		3.449

Les distances Nb-Nb, Li-Li et Nb-Li ont été déterminées directement en utilisant la technique de diffraction des rayons X [Abrahams 997 (1966); Abrahams 1013 (1966); Abrahams 1019 (1966)], tandis que les autres distances (Nb-O et Li-O) ont été dérivées géométriquement des distances mesurées.

La structure du LN, telle que nous l'avons décrite, est constituée de plans d'atomes d'oxygènes (O^{2-})₃, formant autour des cations Nb⁵⁺ des octaèdres légèrement distordus (non réguliers). Dans la phase paraélectrique (PE) chaque ion Nb occupe le centre d'un octaèdre, tandis que l'ion Li voisin se situe dans un plan d'oxygène, distant de $c/4$ par rapport à l'atome Nb (figure I.4(a)). Ces positions respectent la symétrie $\bar{3}m$ et rendent la phase PE non polaire à haute température [Abrahams 1019 (1966)]. Lorsque la température passe en dessous de la température de Curie 1210 °C, tant les ions Li que les ions Nb subissent un petit déplacement parallèle à l'axe z (figure I.4(b)), à l'origine de la polarisation spontanée P_s ($P_s=71 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [Kinase (1998)]). Les centres d'inversion

disparaissent et la symétrie passe de $\bar{3}m$ à $3m$. Notons que dans la phase FE, les ions Li retrouvent une coordination 6 comparable à celle des ions Nb avec des distances Li-O et Nb-O comparables (voir tableau I.1).

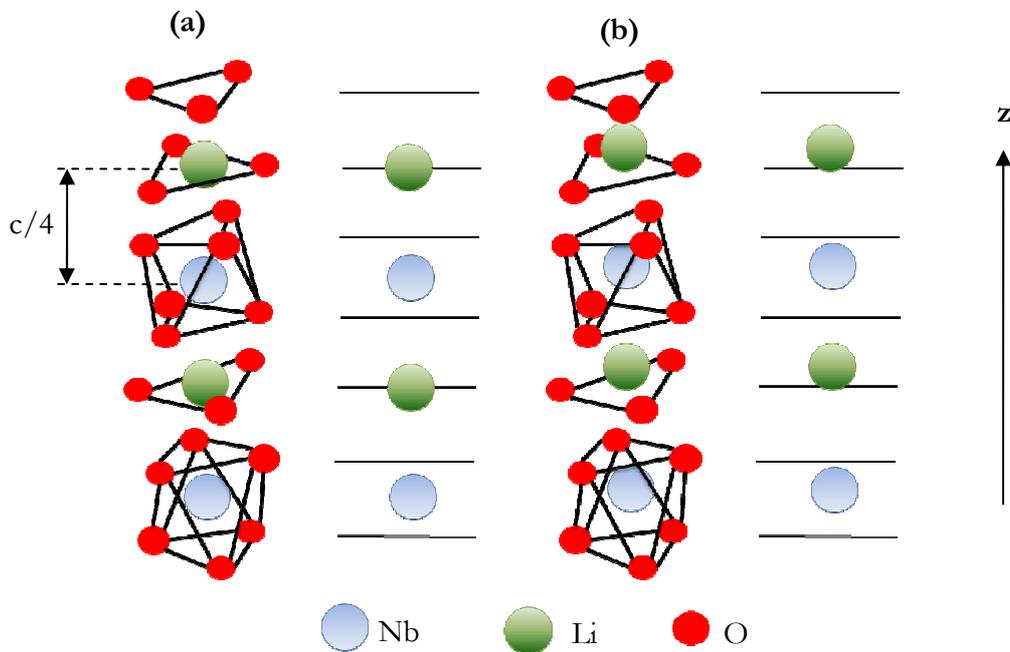


Figure I.4. Structure et phase de LiNbO₃: (a) phase paraélectrique (pas de polarisation), (b) phase ferroélectrique. Les plans d'oxygènes sont représentés par des lignes [Weis (1985)]

On peut remarquer ici que la structure du LN diffère sensiblement de celle des pérovskites ABO₃ dont la phase PE est cubique (BaTiO₃, SrTiO₃), bien que la formule chimique soit du même type (voir figure I.5).

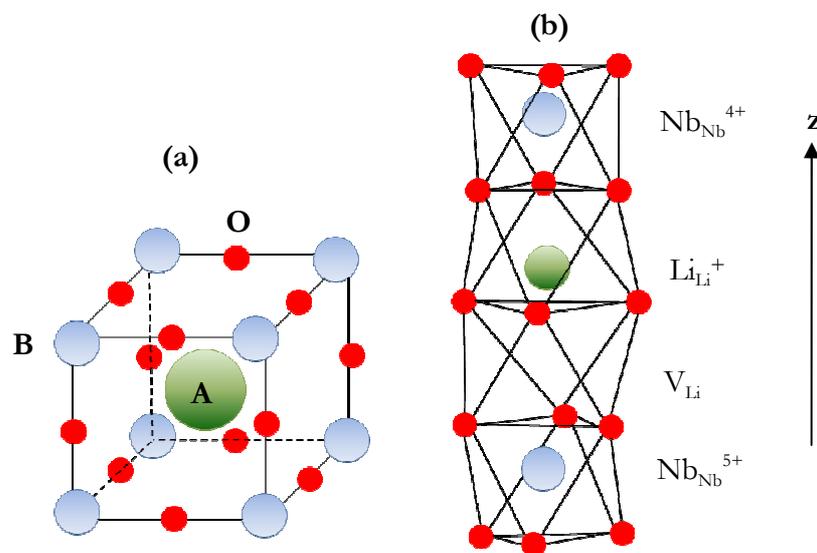


Figure I.5. Comparaison entre l'arrangement d'atomes A, B et d'oxygènes O et leur coordination ionique dans : (a) une pérovskite ABO₃ et (b) le LiNbO₃ [Schirmer (2009)]

I. 4. Défauts structuraux du LiNbO_3

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).

I. 4. 1 Défauts intrinsèques

Le déficit en lithium implique la présence de défauts ponctuels intrinsèques, qui peuvent être a priori des lacunes de lithium (V_{Li}) et/ou des antisites du niobium (Nb_{Li}). La neutralité électronique imposant que les charges portées par les défauts se compensent globalement, on peut toutefois envisager la présence d'autres défauts ponctuels, lacunes d'oxygènes (V_{O}) et/ou lacunes de niobium (V_{Nb}). Divers modèles ont été proposés pour cette compensation de charges :

- 1- Dans le modèle dit « des lacunes de Li_2O », qui a été proposé par Fay et al. en 1968 [Fay (1968)], la compensation électrique est assurée par une lacune d'oxygène pour deux lacunes de lithium. La non-stœchiométrie (ou déficience en lithium) dans ce modèle est décrite par la formule $[\text{Li}_{1-2x}\square_{2x}]_{\text{Li}}\text{Nb}[\text{O}_{3-x}\square_x]_{\text{O}}$ où \square désigne une lacune. La présence de lacunes engendre une diminution de la densité du matériau par rapport à la structure exempte de défauts.
- 2- Lerner et col. [Lerner (1968)] ont démontré, à l'aide des mesures expérimentales des paramètres du modèle de Fay et al. [Fay (1968)], une totale contradiction et ils ont alors proposé un modèle (dit « des lacunes de lithium ») dans lequel, l'équilibre des charges est assuré par la coexistence des lacunes de lithium et d'antisites de niobium, notés Nb_{Li} . A raison de 4 lacunes pour un antisite, la non-stœchiométrie dans ce modèle est donc décrite par la formule : $[\text{Li}_{1-5x}\square_{4x}\text{Nb}_x]_{\text{Li}}\text{NbO}_3$.
- 3- Le modèle dit « des lacunes de niobium » initialement proposé par Peterson et Carneval [Peterson (1972)] consiste à supposer la coexistence de niobium en antisite et de lacunes de niobium. La formule devient : $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x}]_{\text{Li}}[\text{Nb}_{1-4x}\square_{4x}]_{\text{Nb}}\text{O}_3$. Ce modèle a été repris et défendu par Abrahams et March [Abrahams (1986)] qui ont conclu (sur l'argument de paramètres de maille) que les antisites (Nb_{Li}) et les

lacunes de Nb (V_{Nb}) sont les défauts ponctuels les plus dominants tandis que les lacunes d'oxygène sont présentes en concentration négligeable.

- 4- Donnerberg et al. [Donnerberg (1991)] ont démontré que la présence des lacunes de Nb n'était pas favorable énergétiquement par rapport à celle des lacunes Li. Pour pallier cette contradiction avec les résultats d'Abrahams et al. Donnerberg et al. ont suggéré l'existence de « structures ilménites » dans certaines régions microscopiques de LN. La structure ilménite idéale proposé par Kumada et al. [Kumada (1985)] consiste en un arrangement du type . . . LiNb □ NbLi □ LiNb □ NbLi ² ... Ainsi, les Nb en antisite et les lacunes de Nb dans le modèle d'Abrahams peuvent être interprétées comme des lacunes de Li dans des microstructures ilménites.

Depuis la contribution de Donnerberg et al [Donnerberg (1991)], il semble qu'un certain consensus ait fini par s'installer dans la communauté scientifique, en faveur du modèle de Lerner [Lerner (1968)]. L'absence de lacunes d'oxygènes et la présence d'antisites Nb_{Li} , à raison d'environ 1.1 % sur le sous réseau Li, dans le LN congruent, paraissent aujourd'hui bien établies (voir par exemple le papier de revue de Schirmer et al [Schirmer 09]). La quantité de lacunes V_{Li} nécessaire pour assurer la compensation de charges est 4 fois celles des antisites, soit environ 4.5 % dans le CLN. La question de savoir si ces lacunes V_{Li} se convertissent ou non en défauts complexes du type $V_{\text{Nb}}\text{Nb}_{\text{Li}}$, comme l'ont proposé Abrahams et March [Abrahams (1986)], est finalement assez secondaire, dans la mesure où ces complexes n'ont pas, comme les antisites isolés Nb_{Li} , la faculté de piéger des électrons. Seuls ces derniers sont réputés jouer un rôle dans le transport de charges et les propriétés photoréfractives.

Il est à noter que parmi les oxydes ABO_3 , le niobate de lithium est probablement celui pour lequel la composition congruente est la plus éloignée de la stœchiométrie. Au delà de la forte ionicité de la liaison Li-O comparée à celle de Nb-O, évoquée au début de la section I.2, l'origine de la forte déficience en lithium réside probablement dans le fait que les rayons cationiques sont assez voisins (76 pm pour le Li^+ et 64 pm pour le Nb^{5+}

² □ distinguant ici la lacune structurale (voir figure I.4 (b)).

[Lerner (1968)]), et que les cages O_6 sont de dimensions comparables autour des deux sites, ce qui favorise naturellement la substitution.

I. 4. 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.

I. 4. 2. a) Impuretés

Les cristaux de LN ne sont jamais parfaitement purs ; lors de leur croissance des impuretés (telles que Fe, Pb, Pt), provenant généralement des poudres de départ ou des creusets, peuvent s'incorporer dans le cristal. On les retrouve sous formes de traces (quelques ppm). Le fer, par exemple, est toujours présent dans les cristaux de LN et est probablement à l'origine de l'effet photo-réfractif résiduel dans la plupart des cas [Volk 2008]. 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 [Levingstein (1967)] et la conductivité d'obscurité [Klauer (1992)]. Il influe également sur la diffusion du titane dans les guides d'ondes [Jackel (1984) ; Dawar (1987)] et sur la température d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique [Schmidt (1989)].

L'hydrogène peut s'incorporer en site Li (ce qui permet la réalisation de guides d'ondes par échange protonique), ou en site interstitiel.

I. 4. 2. b) Dopants

Les dopants, tels que Fe, Mn, Cu, Cr, sont ajoutés aux cristaux de LN dans le but d'augmenter les propriétés photo-réfractives ou de modifier les indices de réfraction (Ti, H). Les cristaux de LN peuvent être également dopés par des terres rares tels que Nd, Ho, Tm pour les applications optiques actives (lasers). Le dopage des monocristaux s'effectue principalement en ajoutant les dopants sous forme d'oxydes au bain 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. Ce coefficient, constant sur certaines plages de concentration dépend de la nature du dopant. Le tableau I.2 reporte

les valeurs de k_{eff} pour les dopants usuels données dans la référence [Elsevier, editor (1967)].

I. 4. 2. c) Ions compensateurs de charge

Les ions compensateurs de charge, dits ODRI (Optical Damage Resistant Impurities) tel que Mg, Zn, Al, In (donnés dans le tableau I.2) sont ajoutés aux cristaux LN pour éliminer les antisites. Ils réduisent fortement la photo-réfraction à condition de dépasser une certaine concentration seuil [Volk (2008)], au-delà de laquelle la plupart des antisites est réputée avoir disparu.

Tableau I.2. Coefficient de distribution effectif K_{eff} de quelques dopants et ions compensateurs de charges (Mg^{2+} , Zn^{2+}) dans le LN congruent.

Nature du dopant	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

I. 5. Polarons dans LiNbO_3

I. 5. 1 Définition du concept de polaron

Le concept de l'électron auto-piégé, ou polaron, a été introduit par Landau en 1933 pour expliquer les propriétés optiques des halogénures alcalins [Landau (1933)]. Le polaron désigne un porteur de charge occupant un état localisé dans un puits de potentiel qui résulte d'une déformation structurale, c.à.d. d'un déplacement des ions par rapport à leurs positions d'équilibre. Avec l'absorption de la radiation, ce porteur auto-piégé peut être excité en dehors du puits de potentiel qui l'abrite. Ainsi, les absorptions que Landau a tenté d'expliquer par des porteurs auto-piégés sont attribuées à des bandes de défauts ou à des centres colorés.

La dénomination « polaron » provient de ce que le porteur de charge est accompagné d'un nuage de polarisation (ou nuage de phonons en langage quantique) et forme donc une quasiparticule. L'auto-piégeage sous-entend en principe que la déformation de réseau coopère avec la localisation du porteur de charge ; si ce dernier se déplace, la déformation de réseau l'accompagne. Si la déformation s'étend sur un grand nombre de mailles du

réseau, on parle de « grand polaron ». Le réseau peut alors être traité comme un continuum. Si la déformation de réseau et le porteur sont fortement localisés, on parle de « petit polaron ». Ceci est illustré dans la figure I.6.

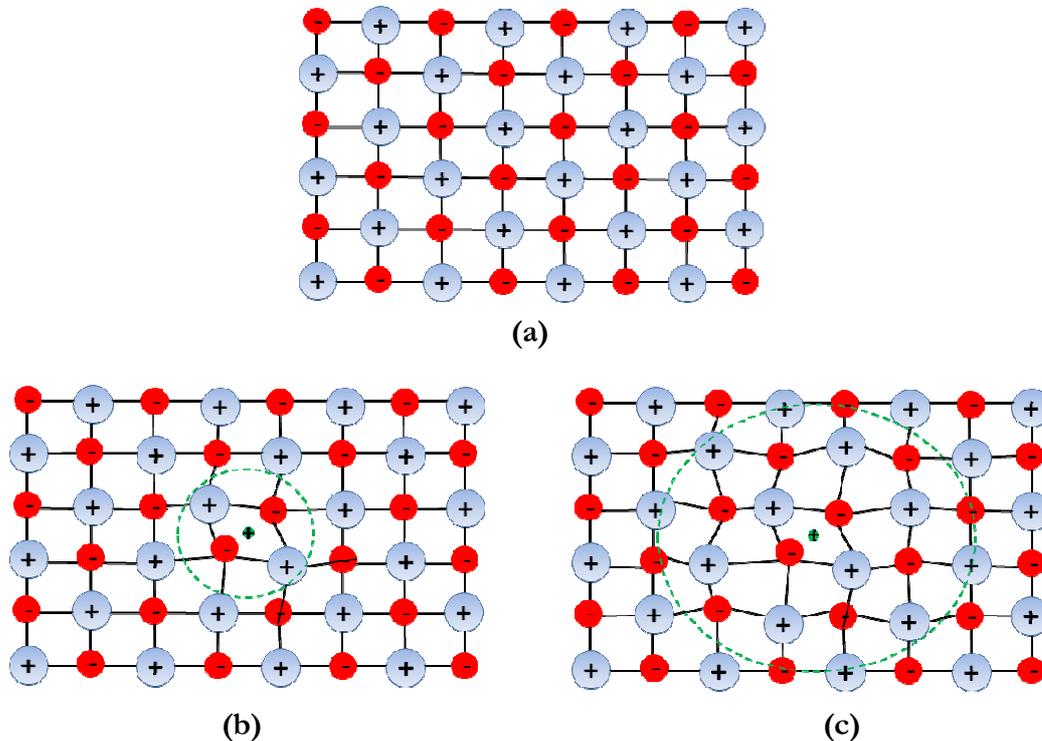


Figure I.6. (a) Schéma illustratif de la déformation d'un réseau ionique, dans le cas d'un petit polaron (b) et d'un grand polaron (c)

I. 5. 2 Formation du polaron libre, du polaron lié et du bipolaron

Dans le LN comme dans de nombreux oxydes métalliques, les liaisons covalentes ont un assez fort caractère ionique, les atomes de métal cédant des électrons aux atomes d'oxygènes. Les électrons de valence occupent donc essentiellement les orbitales 2p de l'oxygène. Comme nous le verrons dans le chapitre III, le caractère covalent ne se trouve que dans les liaisons Nb–O, et la bande de conduction du LN est construite essentiellement sur les orbitales 4d du niobium. Les électrons auto-piégés du SLN sont donc localisés sur les sites niobium. Ces petits polarons libres sont donc notés $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ ($4d^1$) [Shirmer (2009)] (voir figure I.7(a)). Toutefois, le petit polaron libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ ne peut exister durablement qu'en l'absence de piège. En premier lieu, les antisites niobium sont des sites préférentiels de piégeage pour les électrons [Shirmer (2009)]. A l'équilibre

thermodynamique à température ambiante, un cristal de LN congruent contient beaucoup plus de polarons en antisite que de polarons libres en site normal: cet espèce de polaron est appelée petit polaron lié et notée Nb_{Li}^{4+} ($4d^1$) (voir figures I.7 (b) et (c)).

A basse température dans le CLN chimiquement réduit et pur, la plupart des électrons excédentaires sont piégés deux par deux, avec des spins opposés, sur la liaison covalente qui s'établit entre un niobium antisite Nb_{Li} et le niobium plus proche voisin Nb_{Nb} selon l'axe ternaire. On a dans ce cas, des bipolarons : $Nb_{Li}^{4+}-Nb_{Nb}^{4+}$ ($4d^1-4d^1$) (voir figure I.7 (d)) [Schirmer (1991)], qu'on peut encore noter Nb_{Li}^{3+} [Nham (2008)].

Plusieurs arguments théoriques et expérimentaux soutiennent cette affirmation : en effet, dans le matériau congruent chimiquement réduit, la bande d'absorption centrée à 530 nm est associée à un défaut diamagnétique qui ne donne pas de signal RPE (Résonance Paramagnétique Electronique), donc ne pouvant pas consister en un seul électron piégé. De plus, sous une intensité lumineuse suffisante, ce défaut devient paramagnétique (donnant un signal RPE) et provoque une absorption photo induite centrée vers 780 nm. De même, à haute température, on voit également surgir cette bande d'absorption à 780 nm au détriment de la première bande à 530 nm. La bande 780 nm et le signal RPE qui l'accompagne systématiquement sont, sans ambiguïté aujourd'hui attribués au polaron lié Nb_{Li}^{4+} [Schirmer (2009)]. Enfin, dans CLN chimiquement réduit, l'étude des régimes transitoires de la bande d'absorption photo-induite, sous laser continu haché, montre une cinétique de deuxième ordre, attribuable à la dissociation d'un défaut double en deux défauts simples et à la recombinaison de ces derniers [Jermann (1995)]. En coupant l'illumination (ou au refroidissement), les polarons simples se recombinaient pour reformer des bipolarons. Comme par ailleurs ces deux bandes intrinsèques (530 et 780 nm) disparaissent dans le LN stœchiométrique (ou fortement dopé Zn ou Mg), il ne fait pas de doute qu'elles sont liées à la présence des antisites du niobium. On peut donc conclure que :

- la bande centrée à 530 nm est celle du bipolaron lié à l'antisite, $Nb_{Li}^{4+}-Nb_{Nb}^{4+}$, où les deux électrons sont piégés avec des spins antiparallèles.
- la bande centrée à 780 nm est celle du polaron simple lié à l'antisite, Nb_{Li}^{4+} . [Schirmer (1978)]

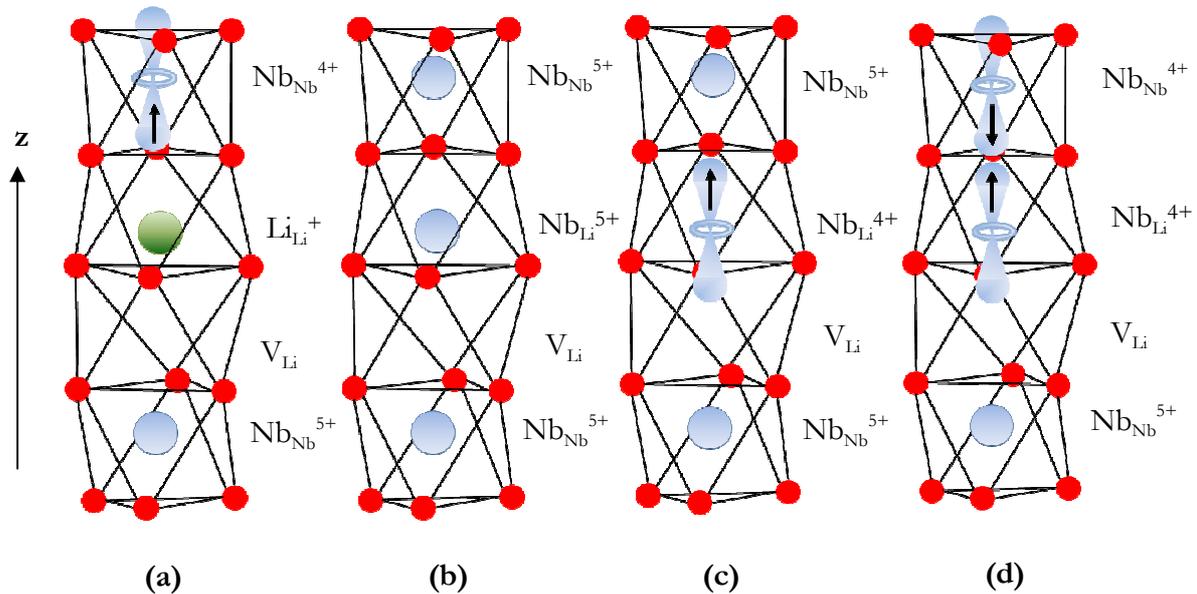


Figure I.7. Visualisation des orbitales fondamentales de l'ion Nb^{4+} formant le polaron dans le LN. **(a)** représente le petit polaron libre dans Nb^{4+} . **(b)** représente les deux ions voisins Nb_{Nb} et Nb_{Li} (antisite) sans électrons. **(c)** est le petit polaron lié à l'antisite Nb_{Li} et **(d)** est le bipolaron formé par deux électrons appariés occupant la liaison entre ions voisins Nb_{Nb} et Nb_{Li} . [Schirmer 09]

L'existence de trous piégés sur les orbitales 2p de l'oxygène (défauts notés O^-) est également possible, mais uniquement en présence de lacunes V_{Li} . La présence d'une bande d'absorption attribuée aux trous piégés a été signalée dans les matériaux LN irradiés aux électrons ou aux rayons X à basse température [Schirmer (1991)]. Plus récemment, des travaux menés par P. Herth et al. [Herth (2005)] ont mis en évidence l'existence des polarons trous en excitant le niobate du lithium non dopé avec des pulses visibles (532nm). On remarque alors l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine bleu-vert. Il semble largement admis que ce polaron trou est piégé dans une cage d'oxygène entourant une lacune de lithium.

I. 5. 3 Stabilité des polarons

I. 5. 3. a) Polaron libre

Le critère de stabilité du polaron libre a été établi par Firsov [Firsov (1969)] sur la base du modèle moléculaire unidimensionnel :

On part d'un état localisé $|a\rangle$ (orbital atomique) d'énergie E_0 .

- i) Supposons que l'électron se délocalise : il occupera alors l'état de plus basse énergie dans la bande de conduction, $E_C = E_0 - 2J$ (J est l'intégrale de transfert d'électron), voir figure I.8(a).
- ii) Supposons au contraire que l'électron reste localisé et forme un petit polaron : dans le modèle élastique linéaire [Holstein (1959)] représenté dans figure I.8(b), l'électron gagne une énergie électronique $-QV$, perd une énergie élastique KQ^2 et se stabilise à $Q_{eq} = V/2K$ (V est la force exercée sur les ions voisins et Q représente l'amplitude de déformation), d'où l'état d'énergie minimale du polaron :

$$E_p = E_0 - VQ_{eq} + KQ_{eq}^2 = E_0 - 2E + E = E_0 - E \quad (I.5)$$

(E désignant l'énergie élastique moyenne dans l'état d'énergie minimale).

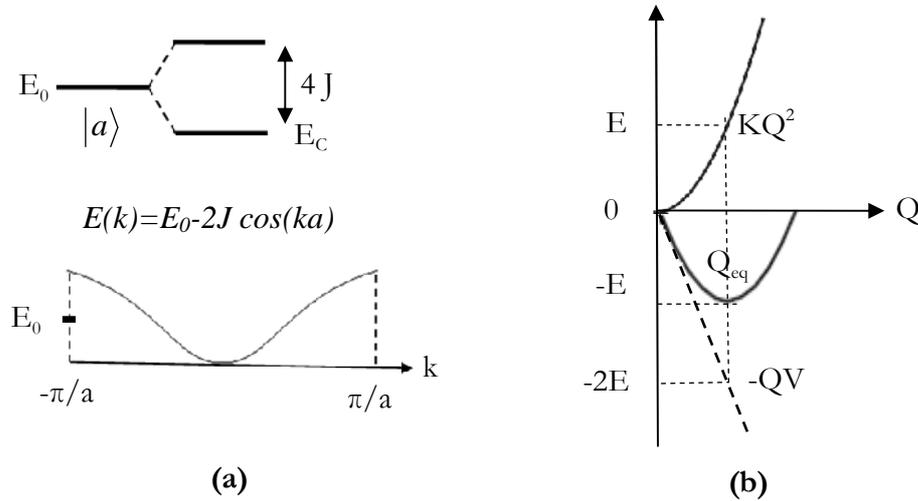


Figure I.8. (a) Schéma illustratif de l'énergie E_0 d'un électron occupant un état énergétique $|a\rangle$ et (b) des énergies contribuant à la stabilisation de polaron

Le premier critère de stabilité du polaron dans ce modèle à une dimension [Firsov (1969)] est:

$$E_p < E_C \quad (I.6)$$

Soit :

$$E > 2J \quad (I.7)$$

La transposition du modèle à 3 dimensions peut se faire, de manière grossière, en considérant que la largeur de la bande de conduction n'est plus $4J$ mais $12J$ (si chaque atome a 6 premiers voisins). Le critère devient alors :

$$E > 6J \quad (I.8)$$

Dans le cas du LN, avec $J=35$ meV [Dhar (1990)] et $E_F=545$ meV [Schirmer (2009)] pour le polaron libre, le critère serait bien satisfait [Holstein (1959)].

On peut estimer grossièrement le niveau du polaron libre sous la bande de conduction à :

$$E_C + (6J - E) = E_C - 0.33 \text{ eV} \quad (I.9)$$

1. 5. 3. b) Polaron lié

Le modèle élastique s'applique aussi bien à un petit polaron lié, avec toutefois une énergie électronique supplémentaire, celle de l'électron sur le site du défaut ponctuel avant déformation, qu'on notera ε (appelée parfois énergie de pré-localisation, [Schirmer (2009)]) :

$$W(Q) = -\varepsilon - VQ + KQ^2 \quad (I.10)$$

D'où, dans l'état d'énergie minimale :

$$W = -\varepsilon - 2E + E = -\varepsilon - E \quad (I.11)$$

Avec E est l'énergie élastique.

En ce qui concerne le polaron lié à l'antisite niobium, Nb_{Li}^{4+} , la seule énergie qui soit connue avec précision est l'énergie de résonance de l'absorption optique M (voir figure I.9), qui correspond à l'énergie électronique totale $2E + \varepsilon$:

$$M = 2E + \varepsilon = 1.69 \text{ eV} \quad (I.12)$$

L'énergie élastique E peut, en principe, être déduite de la largeur de la bande d'absorption, à supposer que l'énergie de phonon $\hbar\omega$ soit connue. C'est ce qu'on fait Schirmer et al [Schirmer (2009)] : en supposant $\hbar\omega=0.1$ eV, valeur typique de oxydes, ils ont estimé pour le polaron lié $E=0.58$ eV et $\varepsilon=0.53$ eV. Cette dernière valeur se trouve en désaccord avec l'estimation ab initio de Nham et Park [Nham (2008)] qui ont trouvé $\varepsilon=0.21$ eV, c'est-à-dire que le niveau électronique vide Nb_{Li}^{5+} serait situé quasiment en bas de la bande de conduction.

Par ailleurs, les estimations de Schirmer et al [Schirmer (2009)] pour le polaron lié entrent aussi en conflit avec plusieurs résultats expérimentaux [Guilbert (2013)]. Ce point, encore récemment discuté³, n'est pas définitivement résolu.

³ Correspondance privée entre L. Guilbert et O. Schirmer, Décembre 2012 – Mars 2013

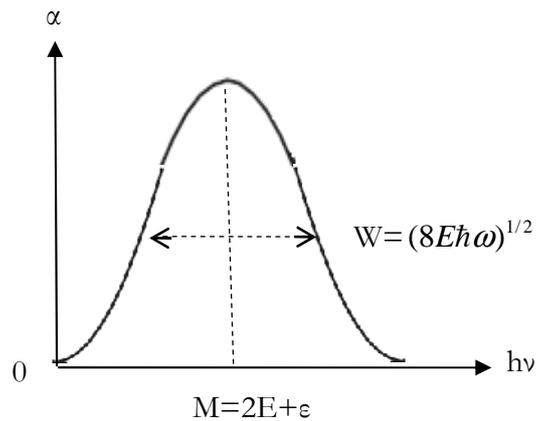


Figure I.9. Spectre d'absorption d'un polaron lié. La mesure expérimentale de M (résonance) et W (largeur à mi-hauteur) permet, en principe de déterminer l'énergie élastique E et l'énergie de pré-localisation e .

I. 6. Modes des phonons dans le LiNbO_3

Dans le LiNbO_3 , la maille élémentaire primitive est rhomboédrique et contient 10 atomes, ce qui implique 30 degrés de liberté. De ces 30 modes, 27 sont des modes des phonons optiques, les trois autres étant des phonons acoustiques.

I. 6. 1. Représentations des modes optiques dans le LN

Dans la phase ferroélectrique, le LN ayant pour groupe d'espace $R3c$ et pour groupe ponctuel $C3v$ (voir la section I.3). Les modes optiques du LN se décomposent comme suit selon les représentations irréductibles [Nusimovicitome (1965)] :

$$4A_1(Z) + 9E(X) + 9E(Y) + 5A_2 \quad (\text{I.13})$$

Les modes A_1 et E sont polaires et donc actifs en Raman et en infrarouge IR en même temps, tandis que les modes A_2 , non polaires, sont inactifs en Raman et en IR. Les modes E étant doublement dégénérés, il existe en fait 18 (et non 27) fréquences de vibration distinctes, dont 13 visibles en Raman et en IR. Les 4 modes A_1 sont polarisés le long de l'axe Z , alors que les modes E (doublement dégénérés) correspondent à des mouvements des ions dans le plan XY .

Les modes optiques sont transverses (TO) ou longitudinaux (LO) selon que leur polarisation est perpendiculaire ou parallèle à la direction de propagation de l'onde. Dans les cristaux polaires, le splitting LO-TO subsiste en centre de zone ($\vec{k} \rightarrow 0$).

I. 6. 2. Attribution des phonons

Différentes investigations théoriques [Caciuc (2000), Parlinski (2000); Postnikov (2000) ; Veithen (2002)] et expérimentales [Barker(1967); Kaminow (1967); Claus (1972); Yang (1987); Ridah, Phys. Rev. B (1997); Ridah, J. Phys.: Condens. Matter (1997); Schwarz (1997)] ont été effectuées pour déterminer les fréquences des modes A_1 et E dans le LN; Nous présentons quelques uns de ces résultats dans les tableaux I.3 et I.4.

Tableau I.3. Fréquences théoriques et expérimentales des 4 modes transverses A_1 [TO] et longitudinaux A_1 [LO] dans la phase ferroélectrique.

		Résultat théoriques (cm ⁻¹)			Résultats expérimentaux (cm ⁻¹)	
A₁	[TO ₁]	243 ^a	239 ^b	239 ^c	252 ^d	252 ^f
	[TO ₂]	288 ^a	320 ^b	280 ^c	275 ^d	276 ^f
	[TO ₃]	355 ^a	381 ^b	341 ^c	332 ^d	333 ^f
	[TO ₄]	617 ^a	607 ^b	648 ^c	632 ^d	634 ^f
	[LO ₁]	287 ^a	309 ^b	257 ^c	273 ^e	273 ^f
	[LO ₂]	348 ^a	381 ^b	340 ^c	331 ^e	306 ^f
	[LO ₃]	413 ^a	548 ^b	425 ^c	428 ^e	423 ^f
	[LO ₄]	855 ^a	831 ^b	872 ^c	874 ^e	869 ^f

^a Référence [Veithen (2002)]

^b Référence [Parlinski (2000)]

^c Référence [Noiret (2011)]

^d Référence [Ridah Phy Rev B (1997)]

^e Référence [Kaminow (1967)]

^f Référence [Barker (1967)]

S'agissant des fréquences des modes A_1 , on constate un bon accord entre les valeurs expérimentales récentes [c] et [d] et les anciennes [e]. Les fréquences A_1 théoriques de Veithen et al [a] sont en assez bon accord avec les fréquences expérimentales, à 7 % près.

Tableau I.4. Fréquences théoriques et expérimentales [en cm^{-1}] des 9 modes transverses E[TO] et longitudinaux E[LO] de la phase ferroélectrique du LN.

		Résultat théoriques (cm^{-1})		Résultats expérimentaux (cm^{-1})	
E	[TO ₁]	155 ^a	157 ^b	153 ^c	152 ^d
	[TO ₂]	218 ^a	214 ^b	238 ^c	238 ^d
	[TO ₃]	264 ^a	269 ^b	264 ^c	264 ^d
	[TO ₄]	330 ^a	349 ^b	322 ^c	321 ^d
	[TO ₅]	372 ^a	419 ^b	369 ^c	367 ^d
	[TO ₆]	384 ^a	423 ^b	-	-
	[TO ₇]	428 ^a	446 ^b	432 ^c	434 ^d
	[TO ₈]	585 ^a	605 ^b	580 ^c	579 ^d
	[TO ₉]	677 ^a	690 ^b	610 ^c	-
	[LO ₁]	197 ^a	204 ^b	187 ^c	-
	[LO ₂]	224 ^a	216 ^b	240 ^c	238 ^d
	[LO ₃]	298 ^a	316 ^b	299 ^c	296 ^d
	[LO ₄]	349 ^a	372 ^b	345 ^c	342 ^d
	[LO ₅]	384 ^a	422 ^b	424 ^c	418 ^d
	[LO ₆]	423 ^a	445 ^b	456 ^c	450 ^d
	[LO ₇]	452 ^a	570 ^b	-	-
[LO ₈]	675 ^a	677 ^b	625 ^c	660 ^d	
[LO ₉]	863 ^a	856 ^b	878 ^c	878 ^d	

^a Référence [Veithen (2002)]

^b Référence [Parlinski (2000)]

^c Référence [Ridah Phys Cond Matt (1997)]

^d Référence [Barker (1967)]

A travers l'analyse des fréquences des modes E (voir tableaux I.4), on constate relativement un bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques. On peut attribuer les petites différences constatées entre les valeurs expérimentales à de petites différences de composition Li/Nb ou à d'autres raisons (calibration ou étalonnage de spectromètres, très faible intensité de certaines raies...).

Nous nous intéressons plus particulièrement :

- i) aux modes LO de respiration dans la cage d'oxygène: ce sont les modes les plus durs, donc A₁[LO₄] et E[LO₉]; leurs nombres d'onde mesurés vont de 869 cm^{-1} à 878 cm^{-1} (selon les auteurs). Notons qu'on peut voir ces deux modes comme issus

du mode $T_1[LO]$ (triplement dégénéré) d'une cage octaédrique O_6 régulière. L'énergie de phonon de ces modes de respiration est de 106 à 110 meV, valeurs usuelles pour les oxydes [Schirmer (2009)].

- ii) aux modes $A_1[LO_1]$ (273 cm^{-1}) correspondant à la vibration du niobium en antiphase avec les oxygènes le long de l'axe z .

Ces deux modes sont d'un intérêt particulier pour la formation de polarons liés (voir chapitre V). En effet, ce sont ces deux modes qui sont réputés se coupler dans la déformation qui s'établit autour de polaron lié Nb_{Li}^{4+} : l'établissement de la liaison covalente $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$ tend à rapprocher les deux cations, tandis que la charge négative de l'électron piégé repousse les 6 anions. On a donc nécessairement un mode hybride de fréquence plus basse que pour le polaron libre. Le problème est d'estimer l'amollissement du mode de déformation de Nb_{Li}^{4+} par rapport à celui de Nb_{Nb}^{4+} .

Cette hybridation du mode de déformation polaronique concerne également les polarons profonds tel que Fe_{Li}^{2+} ou Cu_{Li}^+ , à ceci près que ces ions substitutionnels sont moins lourds que l'ion niobium d'où l'on s'attend à un amollissement moindre.

I. 7. Propriétés optiques du $LiNbO_3$

Les oxydes ferroélectriques [Domenico (1969)], et en particuliers le $LiNbO_3$, possèdent de nombreuses propriétés optiques qui ont constitué et constituent jusqu'à l'heure présente, l'objet d'intenses études [Nelson (1974); Jundt (1997); Ching (1994); Fox (2001); Chaib (2003), Rahnamaye (2012)].

L'approche que nous proposons dans notre travail est basée principalement sur le front d'absorption (énergie de gap) et les indices de réfraction du LN. C'est pourquoi nous consacrons la dernière section de ce chapitre aux propriétés optiques en se basant sur les articles expérimentaux de base de Dhar et Mansingh [Dhar (1990)] et de Schlarb et Betzler [Schlarb (1993)].

I. 7. 1. Front d'absorption optique intrinsèque

Rappelons que l'absorption de la lumière par un milieu est caractérisée par le coefficient d'absorption α , défini comme étant la fraction de la lumière absorbée dans une unité de longueur du milieu.

Nous nous intéressons dans cette section, au front d'absorption intrinsèque, associé à la transition inter-bande électronique. Dans de nombreux cristaux, la variation du coefficient d'absorption avec l'énergie de photon $h\nu$ suit une loi de type:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^r \quad (\text{I.14})$$

Où A est une constante, E_g l'énergie de gap dite « optique », et r un indice qui peut être égal à $1/2$ (pour un gap direct) ou 2 (pour un gap indirect).

La figure I.10 reproduit la courbe de Dhar et Mansingh donnant $\alpha^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour 5 échantillons congruents LN1, LN2, ... LN5 (de différentes concentrations en Li_2O) et pour un LN presque stœchiométrique SLN, noté LN0 [Dhar 1990]. Ces échantillons ont été fabriqués en utilisant la technique Czochralski [Czochralski (1918)].

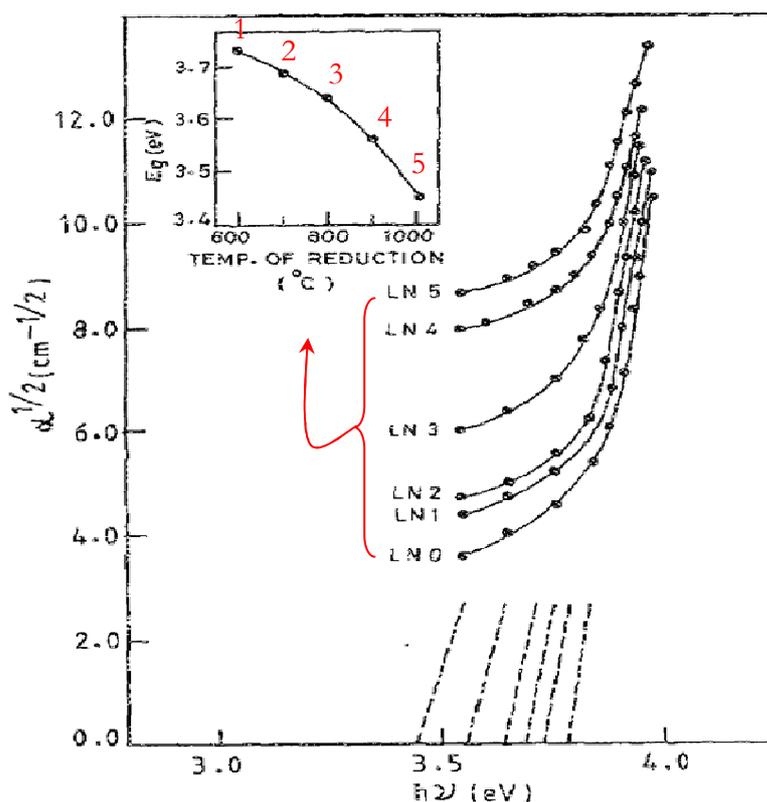


Figure I. 10. Représentation des courbes $\alpha^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (transitions indirectes) pour différents cristaux LiNbO_3 [Dhar 1990]. La figure en inset représente la variation de l'énergie de gap en fonction de la température de réduction des échantillons 600-1100°C (les différentes concentrations des échantillons congruents ont été obtenues en élevant la température). L'énergie de gap E_g a été chaque fois déterminée par les auteurs en extrapolant l'asymptote déterminé à partir des points expérimentaux de haute énergie ($h\nu > 3.8$ eV).

En se servant des droites d'extrapolation de la courbe $\alpha^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (voir figure I.10), Dhar et Mansingh [Dhar (1990)] ont pu déduire la valeur 3.78 eV qui représente le front absorption fondamentale correspondant à un NSLN. Nous reviendrons plus loin (dans le chapitre IV) sur cette méthode de détermination de l'énergie de gap et nous discuterons de sa validité.

I. 7. 2. Indices de réfraction

Le LN est un cristal uniaxe dit « négatif », c'est-à-dire dont l'indice de réfraction ordinaire n_o est plus élevé que l'indice de réfraction extraordinaire n_e [Weis]. Ces indices de réfraction dépendent de la longueur d'onde et de la température de cristal.

La dispersion des indices n_o et n_e est donnée, pour le LN, par des équations de Sellmeier [Edwards (1984); Schlarb (1993)], utilisables dans des bandes spectrales limitées. L'expression de Schlarb et Betzler [Schlarb (1993)] est constituée d'une combinaison d'oscillateurs contribuant aux deux indices de réfraction n_o et n_e . Pour une composition X_c comprise entre 47 et 50% mol. Li_2O , et sur un intervalle de longueurs d'onde allant de 400 à 1200 nm, et des températures de 50 à 600 K, on a [Schlarb (1993)]:

$$n_i^2 = \frac{(50 + X_c)}{100} \frac{A_{0,i}}{(\lambda_{0,i} + \mu_{0,i}F)^{-2} + \lambda^{-2}} + \frac{(50 - X_c)}{100} \frac{A_{1,i}}{(\lambda_{1,i} + \mu_{1,i}F)^{-2} + \lambda^{-2}} - A_{IR,i}\lambda^2 + A_{UV,i} \quad (\text{I.15})$$

Avec :

$$F = f(T) - f(T_0) \quad (\text{I.16})$$

$$f(T) = (T)^2 + 4.0238 \times 10^5 \left[\coth\left(\frac{261.6}{T}\right) - 1 \right] \quad (\text{I.17})$$

i : ordinaire (o) ou extraordinaire (e) ; $\mu_{0,i}$, $\mu_{1,i}$: coefficients traduisant la dépendance en température ; $A_{0,i}$, $A_{1,i}$: forces des deux oscillateurs de Sellmeier ; $\lambda_{0,i}$, $\lambda_{1,i}$: longueur d'onde de résonance électronique à température ambiante ($T=T_0$) ; $A_{IR,i}$: contribution infrarouge (oscillateur basse fréquence) ; A_{UV} : contribution des plasmons (oscillations de plasma quantifiées) ; la longueur d'onde de mesure λ est exprimée en nm et la température T en K ; $T_0=297.5$ K.

Les valeurs de ces paramètres sont données dans le tableau ci-dessous (tableau I.5) [Schlarb (1993)].

Tableau I.5. Paramètres de l'équation de Sellmeier généralisée, pour les indices de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e [Schlarb (1993)]

n_o	n_e	
$A_{0,o} = 4.5312 \times 10^{-5}$	$A_{0,e} = 3.9466 \times 10^{-5}$	nm^{-2}
$\lambda_{0,o} = 223.219$	$\lambda_{0,e} = 218.203$	nm
$A_{1,o} = 2.7322 \times 10^{-5}$	$A_{1,e} = 8.3140 \times 10^{-5}$	nm^{-2}
$\lambda_{1,o} = 260.26$	$\lambda_{1,e} = 250.847$	nm
$A_{\text{IR},o} = 3.6340 \times 10^{-8}$	$A_{\text{IR},e} = 3.0998 \times 10^{-8}$	nm^{-2}
$A_{\text{UV}} = 2.6613$	$A_{\text{UV}} = 2.6613$	-
$\mu_{0,o} = 2.1203 \times 10^{-6}$	$\mu_{0,e} = 7.5187 \times 10^{-6}$	K^{-2}
$\mu_{1,o} = -1.8275 \times 10^{-4}$	$\mu_{1,e} = -3.8043 \times 10^{-4}$	K^{-2}

La figure I.11 illustre la dispersion des indices n_e et n_o d'un CLN et d'un SLN, à température ambiante.

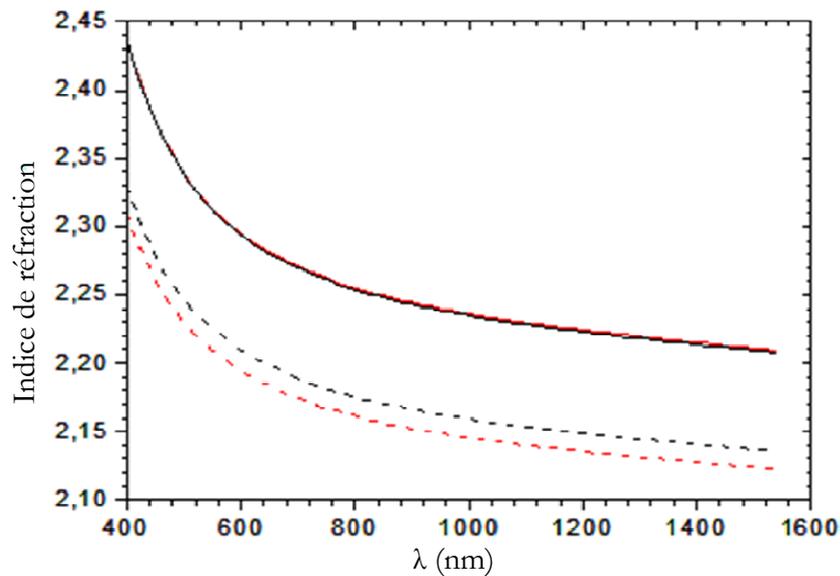


Figure I.11. Courbes de dispersion des indices de réfraction ordinaire n_o (lignes continues) et extraordinaire n_e (lignes pointillées) du LN congruent (48,38 % mol. Li_2O) (en noir) et stœchiométrique (50% mol. Li_2O) (en rouge) à température ambiante, d'après l'équation de Sellmeier établie par Schlarb et Betzler [Schlarb (1993)]

La différence de n_o entre le cristal stœchiométrique et le congruent ne dépasse pas 10^{-3} . Pour l'indice n_e , la différence est plus grande : il décroît de près de 10^{-2} de la

congruence vers la stœchiométrie; n_o varie très peu en fonction de la température comparé à n_e et ce quelle que soit la composition. Schlarb et Betzler [Schlarb (1994)] ont confirmé expérimentalement que l'équation de Sellmeier simplifiée s'applique aussi en cas des cristaux LN compensés par Mg et Zn et ont déduit que les ions compensateurs Mg et Zn n'influent pas sur les indices. L'extrapolation aux grandes longueurs d'ondes λ (>1200 nm) sur la figure n'est pas rigoureusement valable ; toutefois la dispersion devient faible au-delà de 1000 nm.

Une équation de Sellmeier révisée de n_e a été proposée par Jundt D.H [Jundt (1997)]. Celle-ci a été utilisée dans le cas des structures PPLN pour la prédiction des indices de réfraction à des grandes longueurs d'onde [Watson (2002); Ito (2001)].

I. 8. Conclusion

Ce premier chapitre constitue un état de l'art sur le niobate de lithium; nous avons présenté sa structure cristalline et ses défauts structuraux. Nous avons rappelé le concept d'auto-piégeage, en décrivant les différents types de polarons (polarons électroniques libre, lié, apparié (bipolaron)) et leurs mécanismes de formation. Nous avons aussi rapporté dans ce chapitre, les fréquences de vibration de ces modes optiques longitudinales et transverses calculées dans des études antérieures. Concernant les propriétés optiques du LN, une attention particulière a été portée sur l'absorption α et l'indice de réfraction n qui seront exploités dans notre étude (voir chapitre IV).

Références

- Abrahams S C and March P *Acta. Crystallogr. B*, **42** (1986) 61–68.
- Abrahams S C, Hamilton W C, Reddy J M, *J. Chem. Phys. Solids* **27** (1966) 1013-1018.
- Abrahams S C, Hamilton W C, Reddy J M, *J. Chem. Phys. Solids* **27**, (1966) 1013-1018.
- Abrahams S C, Hamilton W C, Reddy J M, *J. Chem. Phys. Solids* **27**, (1966) 1019-1026.
- Abrahams S C, Hamilton W C, Reddy J. M, *J. Chem. Phys. Solids* **27** (1966) 1019-1026.
- Abrahams S C, Reddy J M, Bernstein J L, *J. Chem. Phys. Solids* **27** (1966) 997-1012.
- Abrahams S C, Reddy J M, Bernstein J L, *J. Chem. Phys. Solids* **27**, (1966) 997-1012.
- Arizmendi L, *Phys. Stat. sol. (a)* **201** (2004) 253.
- Barker A S, and Loudon R, *Phys. Rev.* **158** (1967) 433.
- Baumann I, Rodolph P, Krabe D and Schalge R, *J. Crist. Growth* **128** (1993) 903.
- Bordui P F, Norwood R G, Jundt D H, and Fejer M M, *J. Appl. Phys*, **71** (1992) 875–879.
- Boyd G D, Miller R C, Nassau K, Bond W L, Savage A, *Appl. Phys. Lett.* **5** (1964) 234-236.
- Caciuc V, Postnikov A V and Borstel G, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 8806.
- Chaib H, Otto T, and Eng L. M, *Phys. Rev. B* **67** (2003)174109.
- Ching W Y, Gu Zong-Quan and Xu Yong-Nian, *Phys. Rev. B* **50** (1994)1992.
- Claus R, Borstel G, Wiesendanger E, and Steffan L, *Z Naturforsch A.* **27** (1972) 1187.
- Czochralski J, *Z. Physik Chem.* **92** (1918) 219.
- Dawar A L, Al-Shukri S M, Delarue R M, Nutt A C, and Stewart G, *Opt. Commun*, **61** (1987) 100.
- Dhar A and Mansingh A *J. Appl. Phys.* **68** (1990)5804.
- Di Domenico M, and Wemple S H, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 720.
- Donnerberg H, Tomlinson S M, Catlow C, and Shirmer O F, *Phys. Rev. B*, **44** (1991) 4877.
- Edwards G J and Lawrence M, *Opt. Quant. Electron.* **16** (1984) 373.
- Elsevier, editor. Lithium niobate-a new type of ferroelectrics : growth, structure and properties. Weller, Amesterdam, (1967).
- Fay H, Alford W J and Dess H M, *App. Phys. Letters*, **12** (1968) 89.
- Feigelson R. S, *J. Cryst. Growth*, **79** (1986) 669.
- Feigelson R.S. (Springer Ser. Opt. Sci, **47** (1985)129.
- Firsov Yu A, *Sov. Phys.—Solid State* **10** (1969) 1537.

- Glass A M, Linde D von der, Auston D H and Negran T J, *Journal of electronic Materials* **4**, (1975) 915-943.
- Guilbert L, submitted to *Phys. Rev* (2013).
- Günter P, J.P.H. (Eds.), *Photorefractive Materials and Their Applications I, Fundamental Phenomena, Topics in Applied Physics*, vol. **61** (Springer, Berlin, 1988).
- Günter P, J.P.H. (Eds.), *Photorefractive Materials and Their Applications II, Survey of applications, Topics in Applied Physics*, vol. **62** (Springer, Berlin, 1989).
- Günter P, J.P.H. (Eds.), *Photorefractive Materials and Their Applications 1, Basic Effects, Springer Series in Optical Sciences*, vol. **113** (Springer, Berlin, 2006).
- Günter P, J.P.H. (Eds.), *Photorefractive Materials and Their Applications 2, Materials, Springer Series in Optical Sciences*, vol. **114** (Springer, Berlin, 2007).
- Günter P, J.P.H. (Eds.), *Photorefractive Materials and Their Applications 3, Applications, Springer Series in Optical Sciences*, vol. **115** (Springer, Berlin, 2007).
- Herth P, Granzow T, Schaniel D, Woike T, Imlau M, and Krätzig E, *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 067404.
- Holstein T, *Ann. Phys. (N.Y.)*, **8** (1959) 343.
- Ito H, Hatanaka T, Haidar S, Nakamura K, Kawase K and T. Taniuchi, *Ferroelectrics* **253** (2001) 95.
- 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.
- Jermann F, Simon M, and Krätzig, *J. Opt. Soc. Am. B* **12** (1995) 2065.
- Jundt D H, Fejer M M, and Byer R L. *IEEE J. Quantum Electron*, **26** (1990) 135.
- Jundt D H, *Opt. Letters* **22** (1997) 1553.
- Kaminow I P and Johnston W D, *Phys. Rev.* **160** (1967) 519.
- Kaminow I P et Carruthers J R, *Appl. Phys. Lett.*, **22** (1973) 326.
- Kinase W, Harada K, Yagi H, Inoue M, Tashiro M, Kashiwakura S and Takei H, *J. of the Korean Physical Society* **32** (1998) S137-S139.
- Klauer S and Vöhlecke M and Kapphan S, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 2786.
- Kumada N, Ozawa N, Mut F, and Kinomura N. *J. Solid. State Chem.*, **57** (1985) 267
- Landau L D, *Phys. Z. Sowjetunion*, **3** (1933) 644.
- Lerner P, Legras C, and Duman P J, *J. Cryst. Growth*, **3-4** (1968) 231–235.
- Levingstein H, Ballman A A and Danton R T, Ashkin A, and Dziedzic J M, *J. App. Phys*, **8** (1967) 3101.
- Lines M E, Glass A M, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon, Oxford (1977).
- M. Fox, *Optical properties of solids*, ISBN: 0 19 850613 9, (Oxford University Press 2001).
- Malovichko G I, Grachev V G, Kokanyan E P, Schirmer O F, Betzler K, Gather B, Jermann F, Klauer S, Schlarb U, Wöhlecke M, *Appl. Phys. A* **56** (1993) 103.
- Malovichko G I, Grachev V G, Yurchenko L P, Proshko V Y, Kokanyan E P, Gabrielyan V T, *Phys. Stat. Solidi (a)* **133** (1992) K29.

- Matthias B T, Remeika J P, *Phys. Rev.* **76** (1949) 1886-1887.
- Nahm H H and Park C H, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 184108.
- Nassau K, Levinstein H J, Loiacono G M, *J. Chem. Phys. Solids* **27** (1966) 983-988.
- Nassau K, Levinstein H J, Loiacono G M, *J. Chem. Phys. Solids* **27** (1966) 989-996.
- Nelson D F and Mikulyak R M, *J. App. Phys.* **45** (1974) 3688.
- Noiret I, Schamps J, Ran Lim Ae, *Optical Materials* **34** (2011) 465.
- Nusimovicitome M, *le journal de physique* **26** (1965) 689.
- Parlinski K, Li Z Q, and Kawazoe Y *Phys. Rev. B* **61** (2000) 272.
- Peterson G E and Carneval A, *J. Chem Phys.*, **56** (1972) 4848.
- Polgar K, Kovacs L, Corradi G, Szaller Z, and Peter A. *J. Cryst. Growth*, **177**(1997) 211–216.
- Polgar K, Peter A, and Foldvari J. *Opt. Mat.*, **19** (2002) 7–11.
- Postnikov A V, Caviuc V and Borstel G, *J. Phys.Chem. Solids* **61** (2000) 295.
- Prokhorov A M and Kus'minov Yu S, *Physics and chemistry of crystalline lithium niobate*, (the Adam Higer Series on Optics and Optoelectronics, Adam Hilger, Bristol and New York 1990).
- Rahnamaye Aliabad H A and Iftikhar A, *Physica B* **407** (2012) 368.
- Räuber A, in *Current Topics in Materials Science*, ed. by E. Kaldis (North-Holland, Amsterdam, 1978).
- Ridah A, Fontana M D, and Bourson P, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 5967.
- Ridah, A, Bourson P, Fontana M D and Malovichko G, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 9687.
- Schirmer O F, Imlau M, Merschjann C and Schoke B, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 123201.
- Schirmer O F, Linde D. von der, *Appl. Phys. Lett.* **33**(1) (1978) 1.
- Schirmer O F, Thiemann O and Wöhlecje M, *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) 185.
- Schlarb U and Betzler K, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 15613.
- Schlarb U and Betzler K, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 751.
- Schmidt N, Betzler K, Grabs M, Kapphan S, and Klose F, *J. Appl. Phys.*, **65** (1989) 1253.
- Schmidt R. V. et Kaminow I P, *Appl. Phys. Lett.*, **25** (1974) 458.
- Schwarz U T and Maier M, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 11 041.
- Schweinler H C, *Phys. Rev.*, **87** (1952) 5.
- Scrymeour D A and Gopalan V, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 184110.
- Veithen M and Ghosez Ph, *Phys. Rev. B* **65**, (2002) 214302.
- Volk T and Wöhlecke M, *Lithium Niobate* , (Springer Series in Materials Science, 2008).
- Watson M A, O'Connor M V, Loyd P S, Balachninaite O, Shepherd D P and Hanna D.C., (CLEO **CWA11** Long beach, California may 2002).
- Weis R S, Gaylord T K, *Appl. Phys. A* **37**(4) (1985) 191.
- Yang X, Lan G, Li B, and Wang H, *Phys. Status Solidi B* **142** (1987) 287.

II

METHODES *AB INITIO*

Nous présentons dans ce chapitre les fondements théoriques de la méthode *ab initio* utilisée dans ce travail. Nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basé principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA). Ensuite nous décrivons les différents choix possibles pour la base des fonctions d'ondes et pour la forme du potentiel, plus particulièrement les Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales (LAPW+lo) couplée au Potentiel Total (FP), qui sont implémentées dans le code WIEN2k que nous avons utilisé.

II. 1 Introduction

Toutes les propriétés physiques d'un système constitué d'électrons et de noyaux peuvent être déterminées en principe en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [Schrödinger (1926)] :

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (\text{II.1})$$

Où \hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien, Ψ la fonction d'onde, E l'énergie du système, et les variables \vec{r}_i et \vec{R}_I sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement. A l'exception de quelques simples cas tel que les atomes hydrogénoïdes ou la molécule H_2^+ , la résolution exacte de l'équation reste impossible.

Différentes approximations universellement adoptées dans l'approche ab initio permettent de résoudre cette fameuse équation.

La première est l'approximation de Born-Oppenheimer, qui repose sur le découplage des dynamiques nucléaire et électronique. Cette approximation est incontournable, mais elle peut s'avérer sévère pour certains systèmes lorsque le couplage qu'on a négligé est fort. Le mieux qu'on puisse faire dans un tel cas est de réintroduire ce couplage a posteriori.

Cette approximation ne suffit cependant pas elle à seule pour permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est toujours couplée à l'approximation de Hartree, qui considère les électrons comme indépendants (c.à.d sans corrélation, chacun d'eux évoluant dans le champ moyen créé par tous les autres) et celle de Hartree-Fock, qui tient en compte de l'antisymétrie des fonctions d'ondes (à travers le déterminant de Slater).

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

sont l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) et celle du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA). Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation, est calculée en considérant le système traité sous forme d'un gaz d'électrons localement homogène, et donc d'une densité uniforme. Cependant la GGA, tient en compte de l'inhomogénéité des systèmes et donc de la variation spatiale de la densité électronique. Le domaine d'application de la LDA et de la GGA reste restreint aux états fondamentaux. Par contre, l'approximation GW basée sur la fonction de Green G et l'interaction coulombienne écrantée W (Green's function and screened Coulomb interaction, GW) peut accéder aux états électroniques excités, grâce à un paramètre de discontinuité du potentiel d'échange-corrélation, noté Δ . L'approximation GW donne des résultats plus proches de l'expérience (notamment la largeur de la bande interdite) mais elle nécessite des moyens de calcul plus puissants. Afin de remédier à ce problème, une autre approche a été récemment développée : le potentiel d'échange de Becke et Johnson (BJ), qui est une manière plus simple et moins coûteuse que la GW pour éliminer la sous-estimation des énergies de gap produites par les approximations standards de la DFT telles que la LDA et la GGA.

II.2 Résolution de l'équation du Schrödinger

Le problème général d'un système de n électrons et N noyaux, peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le système. L'Hamiltonien \hat{H} non relativiste résulte uniquement des interactions électrostatiques: (électron-électron, électron-noyau, noyau-noyau) et des énergies cinétiques.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \bar{\nabla}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \bar{\nabla}_I^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{1}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.2})$$

Dans l'équation (II.2), la masse de l'électron m_e , le module de sa charge $|e|$, la constante réduite de Planck \hbar , et la permittivité du vide $4\pi\epsilon_0$, sont tous posés égales à l'unité. Soit encore sous forme abrégée :

$$\hat{H} = E_i + E_I + U_{Ii} + U_{ij} + U_{IJ} \quad (\text{II.3})$$

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

II. 2. 1 Approximation adiabatique (Approximation de Born-Oppenheimer 1927)

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons (1836 fois pour l'hydrogène). Par conséquent, leur vitesse est plus faible. Born et Oppenheimer (1927) ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, lorsque le noyau se meut, les électrons vont répondre instantanément à ce mouvement en occupant toujours les états de cœur de leurs configurations nucléaires. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme « figées » et deviennent invariables. Dans ce contexte, leur énergie cinétique E_I peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive U_{II} devient une constante¹.

Ce découplage de la dynamique électronique et nucléaire est connu sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer [Born (1927)]. Le terme « adiabatique » se rapporte au fait que les mouvements des noyaux sont considérés suffisamment lents pour ne pas induire de transitions électroniques ; par conséquent les deux sous-ensembles « électrons » et « noyaux » n'échangent pas d'énergie dans le cadre de cette approximation. Pour plus de détails, voir la référence [Kohanof (2006)].

L'Hamiltonien de l'équation (II.2), en tenant compte de cette approximation, devient ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique:

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

¹ Il est bon de noter qu'aucun des trois termes d'interaction (U_{ii} , U_{ij} et U_{II}) de l'équation (II.3) ne peut à priori être négligé (ces trois termes sont du même ordre de grandeur en valeur absolue, car les distances électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau sont comparables). En revanche, les noyaux étant très lourds comparés aux électrons, leur énergie cinétique est plus faible. D'où l'idée de négliger E_I dans un premier temps et de considérer les noyaux comme fixes.

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

II. 2. 2 Approximation des électrons indépendants

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

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants [Hartree (1928)]. En tenant compte de cette approximation, le système à n électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélations et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système.

De ce fait, la fonction d'onde Ψ à n électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron:

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.5})$$

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

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

Dont $U_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnées \vec{R} et $U_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction Coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j .

Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (self-Consistent Field method, SCF) comme moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger (l'équation II.1); on détermine, en premier lieu, l'énergie totale E qui se compose de deux parties :

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

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

tel que E_{ii} est obtenue par:

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

L'astérisque dans l'équation (II.8) indique le complexe conjugué.

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

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

Le terme J_{ij} est appelée l'intégrale de Coulomb; il est écrit en fonction de la densité partielle $\rho_i(i) = |\psi_i(\vec{r}_i)|^2$ des électrons indépendants :

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

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

Après avoir établi l'expression de l'énergie totale E (l'équation II.7 + l'équation II.9), on la minimise ensuite par rapport aux variations des orbitales atomiques $\psi_i(\vec{r}_i)$ qui sont soumises aux n^2 conditions d'ortho-normalisation des orbitales $\psi_i(\vec{r}_i)$; nous introduisons donc n^2 multiplicateurs de Lagrange qu'on note ε_i ; l'équation aux variations s'écrit donc :

$$\delta \left\{ E - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \left(\int |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 d\vec{r}_i - 1 \right) \right\} = 0 \quad (\text{II.11})$$

Les équations correspondantes aux multiplicateurs de Lagrange ε_i mènent à ensemble d'équations de Schrödinger à 1 électron dans un potentiel effectif qui prend en compte l'interaction avec le champ électrostatique des autres électrons, comme proposé par Hartree [Hartree (1928)] :

$$\left(-\frac{1}{2} \bar{\nabla}^2 + U_{eff}^{(i)}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

Avec :

$$U_{eff}^{(i)}(\vec{r}, \vec{R}) = U_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + \underbrace{\int \frac{\sum_{j \neq i}^n |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'}_{U_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)} \quad (\text{II.13})$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles de Hartree, on procède par itérations successives. Par le biais des fonctions d'ondes individuelles $\psi_1^{(1)}(\vec{r})$, $\psi_2^{(1)}(\vec{r})$, ..., $\psi_n^{(1)}(\vec{r})$ on calcule le potentiel effectif $U_{eff}^{(1)}$. On réinjecte ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales $\psi_1^{(2)}(\vec{r})$, $\psi_2^{(2)}(\vec{r})$, ..., $\psi_n^{(2)}(\vec{r})$, ce qui nous donne un autre potentiel $U_{eff}^{(2)}$ et ainsi de suite. On itère la procédure jusqu'à obtenir un potentiel $U_{eff}^{(n)}$ qui est identique au potentiel de l'étape précédente $U_{eff}^{(n-1)}$.

L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli.

II. 2.2. b) Approximation de Hartree-Fock (1930)

L'approximation de Hartree-Fock [Fock (1930)] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. L'échange est dû au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis l'échange de deux particules. Fock [Fock (1930)] a donc proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.14})$$

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

Ψ représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin-orbite. Interchanger deux électrons revient à inter changer deux lignes du déterminant ci-

dessus, ce qui a comme conséquence le changement de signe de Ψ . Le principe de Pauli-Heisenberg est donc satisfait puisque les fonctions d'onde des deux électrons occupant le même état spin-orbite ne peuvent pas exister

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

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_X(\vec{r}) \right) \psi_i(r) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

Où $U_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe en \vec{r} , $U_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree (défini dans la section précédente) et U_X^2 est le potentiel d'échange exprimé par :

$$U_X(\vec{r}) = -\int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II.16})$$

L'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde ψ fait donc apparaître un terme d'échange entre l'électron situé en \vec{r} et celui situé en \vec{r}' .

Donc, la différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange. Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique, et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position.

Pour la résolution auto-consistante de l'équation II.15, on procède de la manière suivante :

- i) Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels $U_H(\vec{r})$ et $U_X(\vec{r})$ que l'on introduit dans les équations mono électroniques.

² En toute rigueur les termes U_X et U_H sont les potentiels moyens incluent tous les électrons j autres que l'électron i considéré ($\sum_{j \neq i}^n$) ; par conséquent, ces termes dépendent de l'électron i considéré (on devrait les noter U_{Hi} et U_{Xi}). Toutefois, on peut convenir d'inclure dans la sommation l'électron i lui-même, et alors seulement les termes U_H et U_X deviennent indépendant de i ; mais ce faisant on ajoute artificiellement la répulsion coulombienne de l'électron avec lui-même (self énergie), ce qui est non physique, mais n'introduit pas une erreur trop grande si la fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$ est assez délocalisée.

- ii) La résolution de ces équations fournit un nouveau jeu de fonctions mono électroniques d'où les termes $U_H(\vec{r})$ et $U_x(\vec{r})$ sont réévalués.
- iii) On réitère ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono électroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas (critère de convergence stationnaire).
- iv) Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

L'énergie totale correspondante devient la somme de toutes ces quatre contributions énergétiques (cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange):

$$E = E_{cin} + E_{ext} + E_H + E_x \quad (\text{II.17})$$

La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie Hartree-Fock dans une base complète est appelée énergie de corrélation. Son estimation est un des enjeux majeurs des calculs ab initio. Ce dernier terme, qui apparaît dans les systèmes plus complexes et notamment les cristaux, peut être pris en compte grâce à l'approche de Kohn-Sham dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, (DFT) « Density Functional Theory » en anglais.

II. 3 Fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

L'idée principale de la DFT est de décrire un système d'électrons en interaction à travers sa densité et non pas à travers la fonction d'onde de chaque électron.

Dans la DFT, les états des n électrons du système sont déterminés en appliquant le principe variationnel à une fonctionnelle, c.-à-d. une fonction d'une autre fonction, la première étant l'énergie totale et la deuxième la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Historiquement, ce sont Thomas [Thomas (1927)] et Fermi [Fermi (1928)] qui ont exprimé l'énergie en terme de densité (1928). Mais la théorie de la DFT a été établie, formellement, en 1964 par deux théorèmes qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article fondamentaux [Hohenberg (1964)]. On trouve le

principe de ces deux théorèmes bien expliqué dans des livres plus récents dédiés à la DFT comme celui d’Eschrig [Eschrig (1996)] et de Parr et Yang [Parr (1989)].

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

Les deux théorèmes Hohenberg et Kohn (HK) [Hohenberg (1964)] sont applicables pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit :

II. 3. 1. a) Premier théorème

Enoncé: Pour tout système de n particules en interaction dans un potentiel externe $U_{ext}(\vec{r}) = U_{li}$, le potentiel $U_{ext}(\vec{r})$ est, à une constante additive près, une fonctionnelle unique de la densité $\rho(\vec{r})$.

Illustration: Le schéma ci-dessous illustre l'apport que fournit le premier théorème de Hohenberg et Kohn. Les simples flèches indiquent le schéma obtenu dans le cas de la résolution de l'équation de Schrödinger où la connaissance du potentiel externe va permettre de déterminer les différents états électroniques (c'est-à-dire les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique qui lui est associée $\rho_0(\vec{r})$. Le premier théorème (HK), représenté par la double flèche, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$$\begin{array}{ccc}
 U_{ext}(\vec{r}) \leftarrow \rho_0(\vec{r}) & & \\
 \downarrow & \quad \quad \quad \uparrow & \\
 \psi_i(\vec{r}) \rightarrow \psi_0(\vec{r}) & & \text{(II.18)}
 \end{array}$$

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

II. 3. 1. b) Deuxième théorème

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

minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité « exacte » $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.

Illustration: Le second théorème stipule que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale E (écrite en termes de potentiel externe) qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})U_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

Avec:
$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.20})$$

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

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

II. 3. 2 Approche de Kohn-Sham (1965)

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham [Kohn (1965)] ont eu l'idée en 1965 de considérer un système fictif de n électrons indépendants dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les n orbitales ψ_i des électrons et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

Kohn et Sham (KS) ont proposé ainsi un *ansatz* qui consiste à remplacer ce système d'électrons corrélés, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe effectif (voir figure II.1).

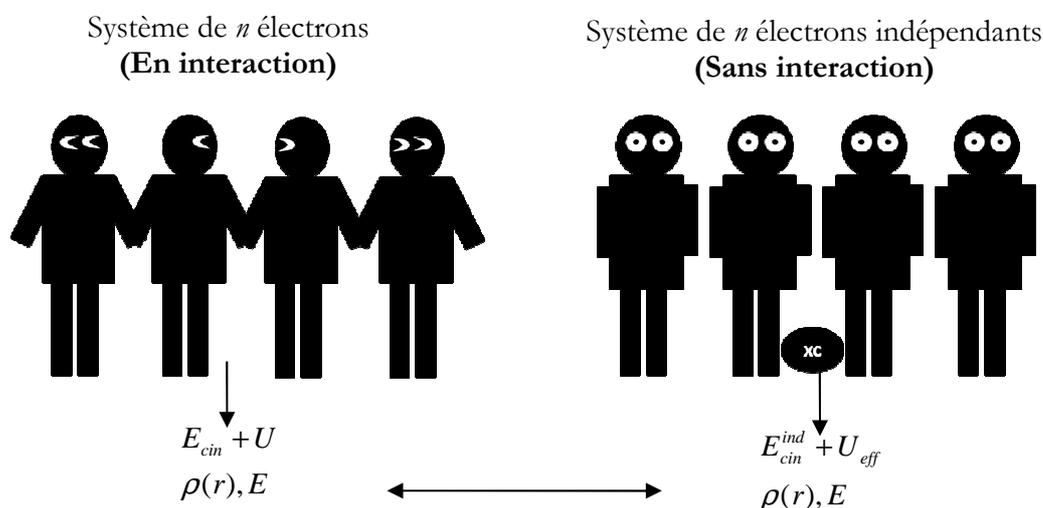


Figure II.1. Schéma de comparaison entre un système réel et l'approche de Kohn-Sham [Lee (2012)]

On calcule la fonctionnelle de l'énergie cinétique $E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})]$ du système d'électrons indépendants, en considérant la même densité électronique qu'un système réel

$$(\rho^{ind}(\vec{r}) = \sum_i^n \sum_j^n |\psi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r})) :$$

$$E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

Où ψ_i sont les orbitales de KS.

Puisque $E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})]$ n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel (défini par l'énergie de corrélation $E_c[\rho(\vec{r})]$ due à l'interaction coulombienne et l'énergie d'échange $E_x[\rho(\vec{r})]$ due au principe d'exclusion de Pauli), Kohn et Sham ont introduit le regroupement suivant dans la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn décrite par l'équation II.20 :

$$\begin{aligned}
F_{HK}[\rho(\vec{r})] &= E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] - E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] \\
&= E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] + \underbrace{(E_{cin}[\rho(\vec{r})] - E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})])}_{E_C[\rho(\vec{r})]} \\
&= E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})] \\
&= E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] + \underbrace{(E_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})])}_{E_X[\rho(\vec{r})]} \tag{II.22} \\
&= E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + \underbrace{(E_C[\rho(\vec{r})] + E_X[\rho(\vec{r})])}_{E_{XC}[\rho(\vec{r})]} \\
&= E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]
\end{aligned}$$

Où $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation (exchange-correlation, XC) contenant l'échange et la corrélation électronique (les corrections à l'énergie cinétique).

Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale du système devient, après avoir tenu compte du terme $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$, égale à:

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\psi_i(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \tag{II.23}$$

Soit :

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

Le deuxième terme de l'expression (II.23) correspond à la fonctionnelle du potentiel externe en r , et le troisième terme au potentiel d'Hartree définissant l'interaction entre l'électron en r et la densité moyenne du champ électronique en r' (le facteur de correction $1/2$ pour éviter le double comptage).

Le potentiel $U_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$ dépend de la densité électronique, qui elle-même est

calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, ... Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle *self-consistent field* (ou méthode du champ auto-consistant): en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule *en boucle* les valeurs de densité, potentiel et fonctions

d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus (voir section II.3.3).

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

$$E_{tot}^{KS} \left(\underbrace{-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_{xc}(\vec{r})}_{\hat{H}_{KS}} \right) |\psi_i(\vec{r})\rangle = E_i |\psi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, n \quad (\text{II.24})$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS} &= E_{cin}^{ind}(\vec{r}) + \underbrace{(U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_{xc}(\vec{r}))}_{U_{eff}(\vec{r})} \\ &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{eff}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

Dans les équations (II.24), E_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale de KS ψ_i .

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues en respectant l'ortho-normalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) = \delta_{ij} \quad (\text{II.26})$$

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

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

$$U_{eff}(\vec{r}) \rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + U_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.27})$$

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

$$\psi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.28})$$

Mais, en fait la solution $\psi_i(r)$ ne peut être calculée avant que nous pouvons déterminer l'équation II.25 (contenant U_H et U_{xc} dans l'Hamiltonien H_{KS}). Une procédure d'itération sera donc nécessaire [Payne (1992)] (voir Figure II. 2).

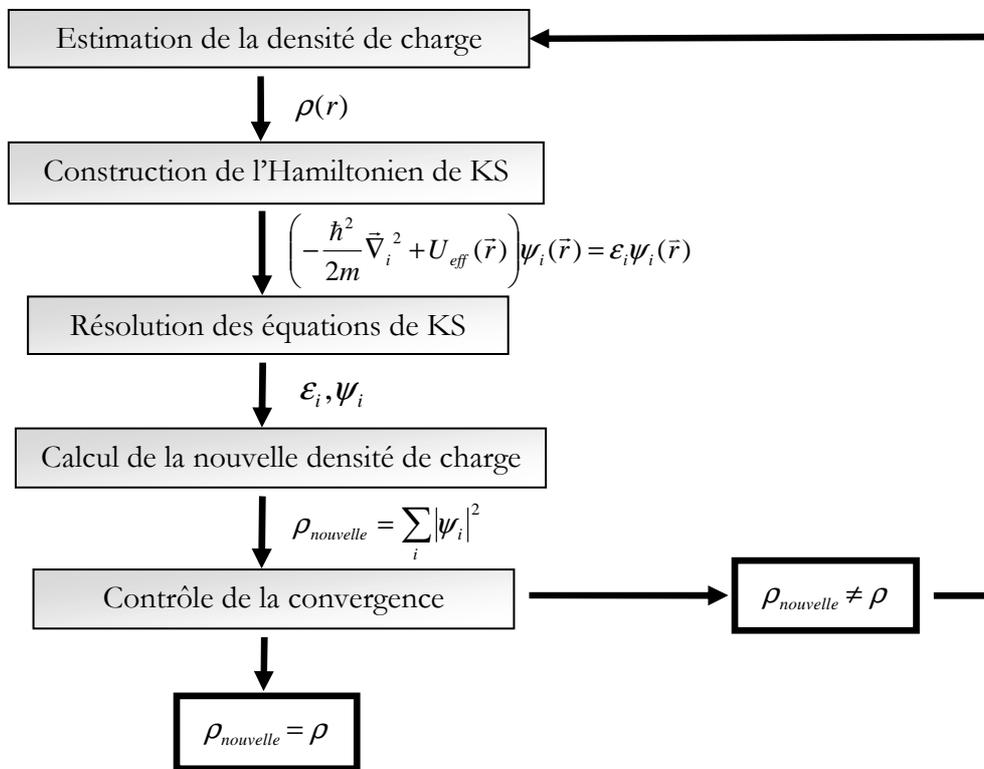


Figure II.2. Schéma itératif de la procédure auto cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham

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

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

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

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

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation), proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965), consiste à supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale³. On considère que le système se comporte localement comme un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ (voir Figure II.3). La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est donc l'intégrale simple d'une fonction de la densité en tout point de l'espace :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) d^3\vec{r} \quad (\text{II.29})$$

$\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$. Explicitement, elle peut être séparée en une énergie d'échange $\epsilon_x^{\text{hom}}(\rho)$ et une énergie de corrélation $\epsilon_c^{\text{hom}}(\rho)$:

$$\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) = \epsilon_x^{\text{hom}}(\rho) + \epsilon_c^{\text{hom}}(\rho) \quad (\text{II.30})$$

³ En générale ϵ_{xc} n'est pas une fonctionnelle de densité, mais dans la LDA, ϵ_{xc} devient une fonctionnelle de densité, puisqu'elle correspond à un système homogène dont la densité (ρ) est la même partout.

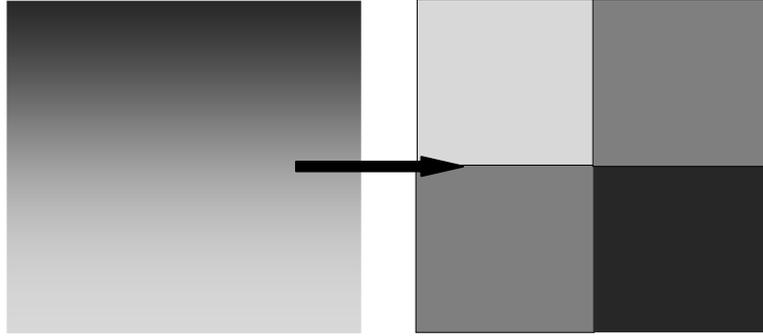


Figure II.3. Schéma représentatif de l'approximation LDA en 2D. La distribution de la densité électronique réelle (à gauche) est approximée en 4 éléments locaux de densité électronique uniforme (à droite) d'après [Lee (2012)]

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue analytiquement, et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [Dirac (1930)] ; son expression est connue sous la forme :

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.31})$$

En introduisant le rayon de Wigner-Seitz r_s dans l'expression (II.31) :

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-\frac{1}{3}} \text{ u.a} \quad (\text{II.32})$$

L'énergie d'échange devient ainsi égale à :

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{0.458}{r_s} \text{ u.a} \quad (\text{II.33})$$

Pour les solides, dans le cadre de la LDA, l'équation (II.33) est applicable avec des valeurs typiques de rayon de Wigner-Seitz comprises entre 2 et 5 (en unité atomique).

Des formes semi-empiriques de l'énergie de corrélation $\varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho)$ ont été déterminées en utilisant la théorie de perturbation à plusieurs corps (many body perturbation theory [Fetter (1971)]).

Dans le cas où $r_s < 1$ [Gell-Mann (1957); Pines (1963)], l'énergie de corrélation est donnée par l'expression suivante :

$$\varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho) = -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s \quad (\text{II.34})$$

Et dans le cas où ($r_s > 1$) [Nozieres (1966)], elle est égale à :

$$\varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{0.88}{r_s} \quad (\text{II.35})$$

Les résultats pour ($1 \leq r_s \leq 100$) ont été obtenus par Ceperley et Adler [Ceperley (1980)] en utilisant la méthode de calcul quantique « Monte Carlo » et ils ont été paramétrés par Perdew et Zunger [Perdew (1981)] sous la forme de l'expression analytique suivante :

$$\varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho) = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad (\text{II.36})$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation donnée par cette dernière formule (équation II.36) est très utilisée dans la simulation des propriétés fondamentales des atomes, des molécules et des solides, voir par exemple la référence [Thèse Caciuc].

Une approximation locale telle que la LDA donne de bons résultats surtout dans le cas de systèmes covalents et les métaux simples pour lesquels la densité électronique varie lentement. Les propriétés fondamentales prédites par la LDA, notamment l'énergie totale du système étudié, s'accordent alors assez bien aux résultats expérimentaux [Gunnarsson (1979)].

La LDA a été étendue afin de pouvoir traiter les systèmes à spin polarisé ; il s'agit de l'approximation de la densité Local à Spin polarisé (Local Spin polarized Density Approximation, LSDA) [Perdew (1981); Perdew (1992)]:

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (\text{II.37})$$

Les inconvénients typiques de la LDA/LSDA résident dans la sous-estimation des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin. C'est pourquoi d'autres termes doivent être réintroduits dans l'expression d'échange et de corrélation. C'est l'objet des méthodes dites GGA présentées dans la section suivante.

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

Un système réel est évidemment non homogène en densité électronique. Pour générer des fonctionnelles d'échange-corrélation plus précises, l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) consiste à considérer la densité

d'électrons et son gradient (sa dérivée première en un point donné). Grace à ce principe (utilisation du gradient de densité comme variable supplémentaire), la GGA peut fournir des résultats améliorés. De manière générale la fonctionnelle d'échange-corrélation est définie dans la GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}] d^3\vec{r} \quad (\text{II.38})$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont paramétrées de deux manières. La première manière purement empirique consiste à effectuer une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de systèmes (atomiques ou moléculaires). On peut citer comme exemples de fonctionnelles construites selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [Becke (1988)], PW (Perdew-Wang) [Perdew (1996)] ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang) [Adamo (1998)]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [Becke (1988)], (Perdew 86) [Perdew (1986)] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [Perdew (1996); Perdew (1997)] sont construites de cette manière.

Les fonctionnelles GGA s'expriment aussi dans la forme générale donnée dans l'équation suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), s(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] F_{xc}^{GGA}[r_s, \zeta(\vec{r}), s(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.39})$$

avec $F_{xc}^{GGA}[r_s, \zeta(\vec{r}), s(\vec{r})]$ est le facteur d'amélioration qui dépend de la densité locale ρ et de la densité de magnétisation (relatif à la polarisation de spin) $\zeta(\vec{r})$ qui peut être écrit sous la forme :

$$\zeta(\vec{r}) = \frac{\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})}{\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.40})$$

et aussi du gradient de densité sans dimension $s(\vec{r})$:

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2\kappa_F\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.41})$$

Tel que : $\kappa = (3\pi^2\rho)^{1/3}$.

Il est possible de démontrer que l'énergie d'échange présente (lorsque la distance entre les deux électrons est très grande) une valeur limite : $\lim_{r \rightarrow \infty} \mathcal{E}_c[\rho] = -\frac{1}{2r}$. Cette limite dans le cas

de l'échange LDA tend vers zéro. Donc, il a été développé des fonctionnelles qui permettent de retrouver des limites correctes. Ceci constitue jusqu'à maintenant un sujet de débat.

Perdew-Burke-Ernzerhof [Perdew (1996)] ont présenté une version améliorée de la GGA, sans éléments empiriques. Elle est caractérisée par la densité électronique locale et ses gradients du premier et du second ordre qui sont inclus dans son facteur d'amélioration.

La forme du facteur d'amélioration, correspondante à l'énergie d'échange, choisie par Perdew-Burke-Ernzerhof [Perdew (1996)] est:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (\text{II.42})$$

avec $\kappa = 0.804$, $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0.21951$ et $\beta = 0.066725$ sont des paramètres lié à l'expansion du gradient du second ordre.

Cette forme (équation II.42) retrouve la limite correcte du gaz d'électron uniforme ($F_x(0) = 1$), et satisfait les conditions aux limites de Lieb et Oxford [Lieb (1981)]

($\epsilon_x(\bar{r}) \geq -1.679\rho(\bar{r})^{4/3}$) c.à.d ($F_x(s) \leq 1.804$) en donnant $\kappa \leq 0.804$. PBE [Perdew (1996)]

ont choisi donc la valeur la plus grande c.à.d $\kappa = 0.804$. Cette forme a été aussi proposée par d'autres auteurs [Beck (1986); Zhang (1998)], mais avec en utilisant empiriquement les valeur κ et μ .

Bien que l'approximation GGA et ses différentes versions aient largement montré leur efficacité (liaisons moléculaires, magnétisme dans les métaux, cohésion, propriétés électroniques de surface de métaux et de semi-conducteurs, ...), elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Elles échouent toujours à déterminer les largeurs de bandes interdites. La sous-estimation du gap qui peut atteindre 50% par rapport aux datas expérimentaux [Yin (1982); Hamann (1979); Heyd (2005)]. Ceci provient du fait que la DFT ne traite pas les états excités. Autrement dit, les fonctionnelles de la LDA/GGA ne tiennent pas compte de la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation : Généralement, pour un potentiel indépendant des orbitales (c.-à-d. le même potentiel pour toutes les orbitales), l'énergie de la bande interdite calculée à partir des valeurs propres diffère de l'énergie de gap réelle (le potentiel d'ionisation I moins l'affinité

électronique \mathcal{A}) par un terme Δ dit « discontinuité du potentiel d'échange-corrélation » [Perdew (1982); Sham (1983)]. Ce dernier est pris en compte dans l'approximation GW que nous présentons dans ce qui suit.

II. 3. 6 Approximation GW

En 1965, Lars Hedin a proposé un système d'équations qui mène à la self-énergie ⁴ électronique exacte [Hedin (1965)]. Ces équations sont basées sur deux outils fondamentaux, qui sont les fonctions de Green G ⁵ et l'interaction coulombienne écrantée W (Green's function G and screened Coulomb interaction W). En même temps que son système d'équations auto-cohérentes, Hedin a proposé une approximation sur la self-énergie exacte, dite approximation GW.

Cette approximation a été publiée par Hybertsen et Louie [Hybertsen (1985)], ainsi que par Godby, Schlüter et Sham [Godby (1988)] et a, depuis lors, montré sa grande qualité dans la description de la structure électronique de la quasi-particule. A la différence de la DFT, l'approximation GW permet d'accéder aux propriétés excitées du système, et la fonction de Green G permet d'extraire l'ensemble des observables du système. L'approximation GW a particulièrement fait ses preuves dans le calcul des gaps d'une très large gamme de matériaux. Elle permet une amélioration quasi-systématique des gaps calculés en DFT.

Les mesures optiques impliquent des excitations du système sans ajouter ou extraire des électrons. Plutôt, le processus implique deux quasi-particules qui sont l'électron et son trou qui s'attirent entre eux en formant un exciton. Les énergies des quasi-particules sont les solutions de l'équation effective de Schrödinger (celle qui correspond au modèle des électrons indépendants):

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{ext}(r) + U_H(r) + U_{xc}(r) - E_i \right) \Psi_i(r) + \int \Sigma(r, r', E_i) \Psi_i(r') dr' = 0 \quad (\text{II.43})$$

⁴ La self énergie d'une particule désigne sa capacité de former une paire électron-trou (quasiparticule) et de l'absorber par la suite. Elle décrit les effets non local et dynamique d'échange-corrélation.

⁵ Une fonction de Green d'une particule étant uniquement fonction de deux variables d'espace et deux variables de temps.

D'où $\sum(r, r', E_i)$ est le self opérateur d'énergie qui est non local ⁶(*self energy*, *non local*, *energy-dependent operator*). La complexité de la sommation a été la principale raison de difficulté du calcul *ab initio* des énergies des quasi-particules. L'exploitation de la ressemblance entre l'équation II.43 et l'équation II.24 définissant le système effectif de Khon et Sham, a mené aux résultats décrits dans la référence [Sham (1966)] : dans un système à plusieurs particules et à zéro kelvin, le potentiel chimique μ (qui est l'énergie de Fermi ou l'énergie minimum pour ajouter un électron à un système; et qui représente aussi l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation) est donnée par les plus hauts états propres occupés de la DFT [Godby (1988)]:

$$\mu^{(n)} = \frac{\partial E_{tot}^{(n)}}{\partial n} = E_{n,DFT}^{(n)} \quad (\text{II.44})$$

D'où (n) dénote un système contenant n particules.

Cependant, dans les matériaux ayant un gap, l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation ne sont pas égaux, ainsi le changement d'énergie en ajoutant un électron à un système n'est pas la même que pour l'enlever. Toutefois, la relation suivante peut être appliquée pour des changement continus $n-1 \rightarrow n$ et $n \rightarrow n+1$, donnant :

$$E_g = \mu^{(n+1)} - \mu^{(n)} = E_{n+1,DFT}^{(n+1)} - E_{n,DFT}^{(n)} \quad (\text{II.45})$$

Aussi, Sham et Schlüter [Sham (1985)] et Perdew et Levy [Perdew (1983)], ont montré que la différence entre le plus haut état occupé et le plus bas état non occupé dans un système à n électrons (ce qui est connu couramment comme l'énergie de gap de la DFT) n'est pas le gap des quasi-particules E_g , et diffère de ce dernier d'un certain Δ qui représente la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation $U_{xc}^{(n)}$ quand un électron est ajouté à ce système de n électrons:

$$\Delta = E_g - E_{n+1,DFT}^{(n)} - E_{n,DFT}^{(n)} = U_{xc}^{(n+1)} - U_{xc}^{(n)} \quad (\text{II.46})$$

⁶ En minimisant l'énergie totale, dans le cadre de l'approche de Khon-Sham, on obtient un ensemble d'équations aux valeurs propres pour un système de n électrons indépendants dans un potentiel externe effectif *local* (car il dépend des orbitales des électrons indépendants); à la recherche d'un potentiel *non local*, Sharp et Horton (1953) [Sharp(1953)] ont étudié la variation de l'énergie totale par rapport à la variation du potentiel effectif, puis ont utilisé les fonctions de Green pour exprimer les orbitales des électrons sans corrélation.

Et puisque, le potentiel d'échange-corrélation était la seule fonctionnelle non analytique du potentiel effectif des équations de Kohn et Sham (voir section II. 3. 2) et qui change d'une façon infinitésimale lorsqu'un électron est ajouté, il constitue le seul moyen pour modifier (d'un ordre de +1) les valeurs propres de la DFT et notamment l'énergie de gap (voir figure II. 4). Le U_{xc} peut changer par la constante Δ qui ne dépend pas de r et qui n'influe pas sur la densité électronique. Ainsi, l'énergie de gap peut être calculée d'une façon empirique en utilisant, simplement, la relation :

$$E_g = E_{g,DFT} + \Delta \quad (\text{II.47})$$

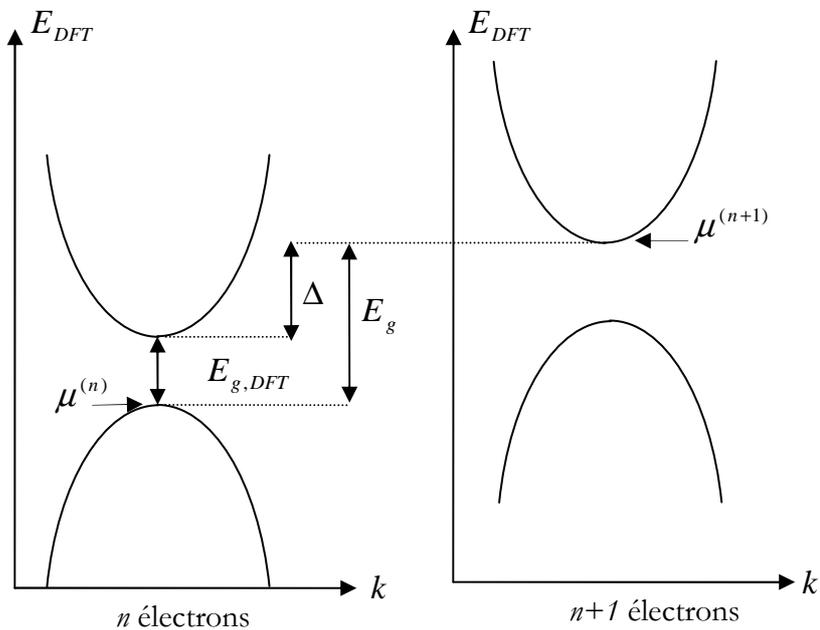


Figure II. 4. Illustration de la signification de Δ et de la discontinuité du potentiel U_{xc} à travers les dispersions électroniques d'un système à n électrons (à gauche) et à un autre à $n+1$ électrons (à droite) calculées par la DFT (par les équations de Kohn et Sham) [Godby (1988)].

Grâce à ce terme Δ , la GW peut donner des énergies de gap qui sont en très bon accord avec l'expérience (regardez par exemple les références [Aulbur (2000); Faleev (2004); Schilfgaarde (2006); Chantis (2007); Shishkin Phys Rev B (2007); Shishkin Phys Rev Lett (2007)]). Cependant, elle est coûteuse en termes de calculs et ceci est dû, particulièrement, à l'auto-cohérence de son système d'équations [Faleev (2004); Shishkin Phys Rev Lett (2007)].

II. 3. 7 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [Becke (2006)], a été récemment publiée par Tran et Blaha [Tran (2009)]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k [Code].

Tran et Blaha [Tran (2007)] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [Becke (2006)] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [Tran (2009)] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [Heyd (2005) ; Paier 124 (2006) ; Paier 125 (2006)] et la méthode GW [Aulbur (2000); Faleev (2004); Shishkin Phys Rev Lett (2007)].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [Tran (2009)] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.48})$$

Où $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique et

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II.49})$$

est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [Becke (1989)] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_σ dans l'équation (II.49) a été déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$; tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.50})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (II. 48), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$ [Tran (2009)] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.51})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

L'équation (II.48) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA

$U_x^{LDA}[\rho(r)] = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_{\sigma}(r))^{\frac{1}{3}}$ (quelque soit la valeur de c) pour une densité d'électrons

constante. En plus, le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [Slater (1951)] ($U_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$). Il

en résulte que le potentiel BR se réduit à $3/2$ du potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de

l'équation (II.48) (sans $(3c-2)$) se réduit en $-\frac{1}{2}U_x^{LDA}$ puisque $t_{\sigma} = \left(\frac{3}{20}\right) (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_{\sigma})^{\frac{5}{3}}$ pour

une densité constante.

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [Tran (2009)] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [Krukau (2008)], Tran et Blaha [Tran (2009)] ont utilisé l'équation II.48 pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation II.48 est

considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par ϵ .

A titre indicatif, nous présentons dans le tableau I.1, les résultats GGA-PBE et mBJ de l'énergie de gap calculée par Koller, Tran et Blaha [Koller (2011)]⁷ comparés à d'autres résultats GW et à des mesures expérimentaux, pour quelques matériaux qui sont utilisés pour tester la fiabilité du potentiel mBJ.

Tableau II.1. Valeurs théoriques de l'énergie de gap comparées à d'autres valeurs (GW et expérience) (en eV) [voir Tran (2009) ; Koller (2011) et leurs références]. Les valeurs de ϵ obtenues par l'équation (II.51) et celle de ϵ_{opt} qui mènent au gap expérimental sont données dans [Koller (2011)].

Solides	LDA	GGA-PBE	LDA-mBJ	GGA-mBJ	GW	Exp.	ϵ	ϵ_{opt}
C (diamant)	4.11	-	4.93	-	6.18	5.48	-	-
Si (diamant)	0.47	-	1.17	-	1.41	1.17	-	-
Ge (diamant)	0.00	-	0.85	-	0.95	0.74	-	-
ScN (NaCl)	-0.14	-	0.90	-	1.4	~0.9	-	-
MgO (NaCl)	4.70	-	7.17	-	9.16	7.83	-	-
MnO (NaCl)	0.76	-	2.95	-	3.5	3.9±0.4	-	-
FeO (NaCl)	-0.35	-	1.82	-	-	2.4	-	-
GaN (zinc blende)	1.63	-	2.81	-	3.82	3.20	-	-
GaAs (zinc blende)	0.30	-	1.63	-	1.85	1.52	-	-
ZnS (zinc blende)	1.84	4.09	3.66	5.83	4.15	3.91	1.28	1.35
ZnO (wurtzite)	0.75	0.82	2.68	2.71	3.8	3.44	1.42	1.64
MoS ₂ (hexagonal)	-	0.85	-	1.07	-	1.29	1.22	1.45
SrTiO ₃ (perovskite)	-	1.88	-	2.70	5.07	3.25	1.41	1.67
TiO ₂ (rutile)	-	1.89	-	2.57	3.34	3.3	1.44	1.86
HfO ₂ (monoclinique)	-	4.09	-	5.83	5.45	5.7	1.44	1.39
SiO ₂ (quartz)	-	6.01	-	8.89	9.34	10.30	1.47	1.71
ZrO ₂ (monoclinique)	-	3.66	-	4.73	4.99	5.5	1.42	1.74

⁷ Afin de d'étudier ses mérites et ses limites, le potentiel mBJ de Tran et Blaha [Tran (2009)] a été testé, dans leur papier [Koller (2011)], pour différents types de solides dont la description théorique est difficile (les oxydes non magnétiques à base de métaux de transition, les sulfides, les métaux et les isolants (anti) ferromagnétiques).

II. 4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales locales à Potentiel Total [FP-L/APW+lo]

Le code que nous avons utilisé pour obtenir les résultats présentés dans cette thèse est le code Wien2k [Blaha ISBN], qui utilise la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus Orbitales Locales à Potentiel Total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals, FP-L/APW+lo), dédiée aux cristaux infinis et périodiques. Nous trouvons l'origine de la méthode dans les travaux de Slater [Slater (1937); Slater, (1964) 1; Slater (1964)2]. Elle est abondamment décrite dans les références suivantes [Schwarz (2002); Schwarz (2003); Singh (2006); Schwarz (2010)]. Pour plus de clarté, nous présentons d'abord ici la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentées locales (APW+lo).

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

L'idée qui est à l'origine de la base des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave, APW) est que, loin des noyaux, les électrons sont plus en moins « libres », et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. Inversement, à proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé. La méthode APW consiste, comme il est montré dans la Figure II.5, à séparer l'espace en deux régions :

- i) une région interne des sphères atomiques S de rayon R_{mt} qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère est souvent appelée *muffin tin sphere* (nid d'abeille).
- ii) la région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle I [Cottenier (2002)].

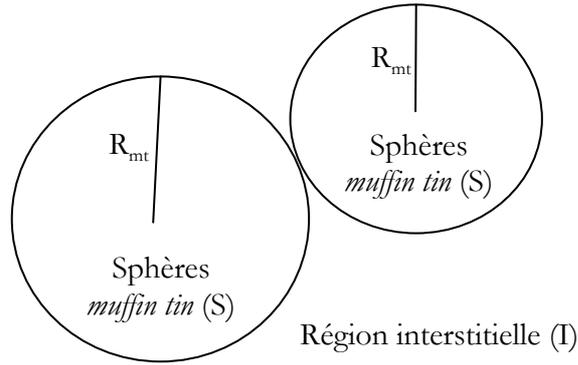


Figure II.5. Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères *muffin tin* (S) de rayon R_{mt} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.

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

$$\varphi_s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} u_l(r, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) \dots r < R_{mt} \quad (\text{II.52})$$

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r u_l(r, E_l) = 0 \quad (\text{II.53})$$

et dans laquelle $U(r)$ représente le potentiel *muffin tin*.

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

$$\varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \dots r > R_{mt} \quad (\text{II.54})$$

Tel que Ω est le volume de la cellule unitaire (de la sphère *muffin-tin*), C_G est un coefficient du développement en ondes planes déterminé par le Principe variationnel de Rayleigh-Ritz [London : Macmillan ISBN; Ritz (1908)]. La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure *cutoff parameter* $R_{mt} K_{\max} = 6-9$, d'où R_{mt} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{\max} est la magnitude du

plus large vecteur d'onde \vec{K} dans la première zone de Brillouin irréductible, \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque et \vec{r} est la position à l'intérieur des sphères (S).

On justifie l'utilisation de ces fonctions en notant que ces ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

On doit considérer que les ondes planes de la région interstitielle (équation. II.53) se raccordent avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères *muffin tin* (équation II.52), assurant ainsi la continuité de φ et $\vec{\nabla}\varphi$ sur la surface des sphères. Pour construire ceci, les coefficients A_{lm} donnés dans l'équation (II.52), définissant les ondes radiales, doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\sqrt{\Omega}u_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l(|K+G|R_{mt}) Y_{lm}(K+G) \quad (\text{II.55})$$

L'origine est prise au centre de la sphère.

La méthode des ondes planes augmentées ⁸ ainsi construite, présente quelques difficultés de calcul, notamment, les coefficients A_{lm} donnés dans l'équation (II.55), contiennent le terme $u_l(R_{mt})$ au dénominateur. Or, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquels le terme $u_l(R_{mt})$ s'annule à la limite de la sphère *muffin tin*. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications sont apportées, notamment celle proposée par Andersen [Andersen (1975)] connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Autrement dit, le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un $u_l(r, E_l)$ associé à l'énergie propre

⁸ Le terme augmenté revient au fait qu'à l'intérieur des sphères *muffin tin*, le potentiel est à symétrie sphérique et donc les fonctions de base dans cette région peuvent être obtenues en intégrant l'équation radiale de Schrödinger vers l'extérieur jusqu'à R_{mt} . Les fonctions de base dans les régions interstitielles sont augmentées par des fonctions de type atomique qui se trouvent à l'intérieur des sphères *muffin tin*.

$E_l = \varepsilon_n^k$ que nous cherchons. Or, il serait intéressant de construire un $u_l(r, \varepsilon_n^k)$ connue. C'est ce que fait la méthode LAPW.

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

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave, LAPW), un $u_l(r, E_l)$ est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l(r, \varepsilon_n^k) = u_l(r, E_0) + (E_0 - \varepsilon_n^k) \underbrace{\left. \frac{\partial u_l(r, E_l)}{\partial E_l} \right|_{E_l=E_0}}_{\dot{u}_l(r, E_0)} + O(E_0 - \varepsilon_n^k) \quad (\text{II.56})$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement de l'équation (II.56) dans l'équation (II.52) pour l'énergie E_0 fixe, on obtient la définition de la méthode LAPW dans laquelle les fonctions de base à l'intérieur de la sphère *muffin-tin* sont sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r, E_0)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_l(r, E_0)$:

$$\begin{cases} \varphi_s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_0)] Y_{lm}(\vec{r}) \dots r < R_{mt} \\ \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} \dots r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.57})$$

Des nouveaux coefficients $B_{lm} = A_{lm}(E_0 - \varepsilon_n^k)$ correspondant aux fonctions \dot{u}_l sont introduits. Afin de déterminer A_{lm} et B_{lm} , il est impératif que la continuité soit assurée à la surface des sphères *muffin tin* (égalité en valeur et en dérivée). Ceci s'obtient en utilisant, en plus, une expression similaire à l'équation (II.53) pour les fonctions dérivées \dot{u}_l . L'expression générale de cette dernière est obtenue en généralisant à l'ensemble des énergies E_l de chaque atome au lieu d'une seule valeur fixe E_0 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r, E_l) = r u_l(r, E_l) \quad (\text{II.58})$$

La définition finale de la méthode LAPW sera donc :

$$\begin{cases} \varphi_s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) \dots r < R_{mt} \\ \varphi_l(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \dots r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.59})$$

Où les E_l sont fixées. Ceci permet la détermination des moments angulaires de coupure (cutoff) l_{\max} et celui des ondes planes utilisées G_{\max} .

II. 4. 3 Méthode (APW + lo) (Sjöstedt 2000)

Récemment, une approche alternative a été proposée par Sjöstedt et al. (2000) [Sjöstedt (2000)] appelée méthode des Ondes Planes Augmentées + Orbitales Locales (Augmented Plane Wave + Local Orbitals, APW+lo). Elle est basée sur le concept des orbitales locales qui a été introduit pour la première fois dans la méthode LAPW par Singh en 1991 [Singh (1991)]. Le but était de spécifier quel état électronique serait calculé. En effet, il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère *muffin tin*. En plus, certains états, à cause des hybridations électroniques, sont appelés « semi cœur » puisqu'ils participent faiblement à la liaison. La gestion de tous ces divers états est faite donc par les orbitales locales. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné. Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin*. Elle est définie comme suit :

$$\varphi_{lo}(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) \dots r < R_{mt} \\ 0 \dots r > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.60})$$

La base APW+lo est définie par l'association de deux types de fonctions :

- i) Des fonctions APW données par les équations (II-52) et (II-54) avec un ensemble d'énergies fixées E_l pour chaque atome et qui seront augmentées par :
- ii) Des orbitales locales (lo) données par l'équation II-60.

Dans cette méthode, l'augmentation est similaire à celle du schéma de l'APW, mais chaque fonction d'onde radiale $u_l(r, E_l)$ est calculée à une énergie de linéarisation donnée E_l . Ainsi, seulement la condition de continuité est requise : les fonctions APW et les

orbitales locales se raccordent (sont continues) en bord de sphère, mais pas leurs dérivées. Les orbitales locales sont évaluées à une énergie fixe comme ceux de l'APW. Les deux coefficients sont déterminés par normalisation et en utilisant la condition pour la quelle l'orbitale locale vaut zéro à la limite de la sphère S . Il a été montré que ce nouveau schéma peut atteindre la même exactitude que LAPW mais converge plus rapidement en terme de nombre d'ondes planes [Madsen, (2001)].

II. 4. 4 Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented plane Waves : FP-LAPW) telle qu'elle est implémentée dans le code wien2k [Code Wien2k], la base LAPW donnée par l'équation (II-57) et la base APW+lo donnée par les équations II-52, II-54 et II-60 sont impliquées et utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudiés comme c'est expliqué ci-dessus. En revanche, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. En effet, le potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère *muffin tin* . Il est développé en harmoniques (dans chaque atome sphérique *muffin tin*) et en séries de Fourier (dans les régions interstitielles) :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} U_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\vec{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.61})$$

Le potentiel a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques. L'introduction d'un potentiel de ce type donne à la méthode FP-LAPW la caractéristique « full potentiel » car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

II. 5 Considérations techniques du WIEN2k

II. 6. 1. Paramètre de coupure

C'est le plus important paramètre dans le code wien2k [code wien2k]. Il détermine le nombre des fonctions de base (la taille des matrices) correspondant au deuxième terme de

l'équation II-58. La convergence des calculs est bien contrôlée par ce paramètre qui représente le produit entre le plus petit rayon des sphères atomiques R_{mt} dans la maille unitaire et la grandeur du plus grand vecteur d'onde K noté K_{max} du deuxième terme de l'équation II-58.

II. 6. 2. Echantillonnage de la zone de Brillouin:

A priori le nombre de vecteurs \vec{k} appartenant à la zone de Brillouin est très grand, car il correspond au nombre de mailles du cristal. Il en résulte que formellement le nombre d'états propres de l'Hamiltonien est infiniment grand. Afin de réduire le coût numérique du calcul de la densité et comme les solides sont caractérisés par des structures périodiques, dans le calcul ab initio des matériaux, on essaye toujours de réduire le système le maximum possible. Un solide doit être réduit en une super-cellule. Cette dernière sera transformée dans le réseau réciproque contenant la première Zone de Brillouin (ZB) caractérisée par le vecteur d'onde \vec{k} . Par opérations de symétrie, la première zone de Brillouin sera réduite en une Zone de Brillouin irréductible (ZBI). Et finalement, cette (ZBI) sera échantillonnée en un certain nombre de points k . La figure II.6 illustre schématiquement ces étapes de réduction du solide étudié.

Donc, l'échantillonnage des points k consiste à diviser la ZBI en petits volumes pour effectuer numériquement l'intégration. Différentes méthodes ont été proposées pour effectuer l'intégration dans la zone de Brillouin comme les méthodes de Chadi et Cohen [Chadi (1973)], de Joannopoulos et Cohen [Joannopoulos (1973)], d'Evarestov et Smirnov [Evarestov (1983)] ou celle de Monkhorst et Pack [Monkhorst (1976)]. C'est cette dernière méthode que nous utilisons dans nos calculs. La méthode consiste à établir un échantillonnage dans les trois directions $k_1 \times k_2 \times k_3$ de l'espace de la zone de Brillouin. Certains points pourront être équivalents suivant les symétries de la maille. En effet, un échantillonnage deux fois plus fin dans l'espace réciproque revient à considérer une maille deux fois plus grande dans l'espace réel. L'augmentation du nombre de points k correspond à une opération linéaire en temps de calcul.

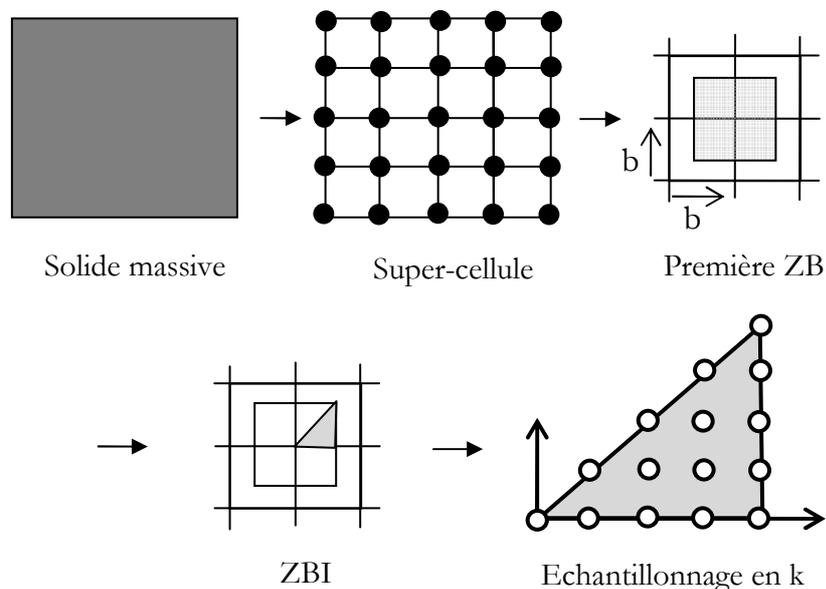


Figure II.6. Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides

II. 6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les notions de base de la théorie DFT, à savoir les théorèmes d'Hohenberg et Khon et l'approche de Khon Sham, ainsi que les approximations LDA et GGA et leurs différentes version, qui peuvent être utilisées pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation. Puisqu'elle inclut la densité électronique locale, le gradient et le gradient du second ordre, la version PBE-GGA est fréquemment utilisée pour traiter les propriétés structurales des oxydes [Lee 2012]. Raison pour laquelle nous projetons de l'utiliser dans notre calcul des propriétés électronique et optique du Niobate de Lithium.

La résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre les n équations de Khon Sham correspondant à n électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif en utilisant la méthode du champ auto-consistant (SCF).

La mixture entre la base des fonctions LAPW et APW+lo permet d'étudier les systèmes électroniques avec plus de précision. D'où notre choix de l'utiliser à travers le code Wien2k.

Références

- Adamo and Barone V., *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 664.
- Andersen O K, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060.
- Aulbur W G, Städele M, and Görling A, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 7121.
- Beck A D, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 4524-4529.
- Becke A D and Roussel M R, *Phys. Rev. A* **39** (1989) 3761.
- Becke A D and Johnson E R, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 221101.
- Becke A D, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
- Blaha P, Schwarz K, Kvasnicka G D and Luitz J 2001 *WIEN2k* An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) ISBN.
- Born M, Oppenheimer J R, *Ann. d. Physik.* **84** (1927) 457-484.
- Caciuc V, *Ab initio lattice dynamics in LiNbO₃ and LiTaO₃*, thesis of the University of Osnabrück (2001).
- Ceperley D M and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) no7, 566-569.
- Chadi D J and Cohen M L, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 5747.
- Chantis A N, Schilfgaarde M. van and Kotani T, *Phys. Rev B* **76** (2007) 165126.
- Cottenier S, “*Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*” (K.U. Leuven, Belgium, 2002), ISBN 90-807215-1-4.
- Dirac P A M, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26** (1930) 376.
- Eschrig H, *The fundamentals of density functional theory*, (B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart-Leipzig, 1996).
- Evarestov R. A. and Smirnov V P, *Phys. Status Solidi* **119** (1983) 9.
- Faleev S V, Schilfgaarde M V and Kotani T, *phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 126406
- Fermi E, *Z. Phys.* **48** (1928) 73.
- Fetter A L and Walecka J D, *Quantum theory of many-particle system*, 5McGraw-Hill Book Company, New York, 1971).
- Fock V, *Z. Phys.* **61** (1930) 126-148.
- Gell-Mann M and Brueckner K A, *Phys. Rev.* **2** (1957) 106, 364-368.
- Godby R W, Schlüter M, Sham L J, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 10159.
- Gunnarsson O, Jonson M, and Lundqvist B. I., *Phys. Rev. B* **20** (1979), no. 8, 3136-3164.
- Hamann D R, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 662.
- Hartree D R, *Proc. Camb. Phil. Soc* **24** (1928) 89-110.
- Hedin L, *Phys. Rev.* **139A** (1965) 796-823.
- Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 174101.
- Hohenberg P and Kohn W, *Phys. Rev.* **136** (1964) 864-871.
- Hybertsen M S et Louie S G, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 1418.
- Joannopoulos J D and Cohen M L, *J. Phys. C* **6** (1973) 1572.
- KOHANOF J, *Electronic Structure calculations for solids and molecules*, (Cambridge university press 2006, pages 6-9).
- Kohn W and Sham L J *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133-1137.
- Koller D, Tran F and Blaha P, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 195134.

- Krukau A V, Scuseria G E, Perdew J P and Savin A, *J. Chem. Phys.*, **129** (2008)124103 .
- Lee J G, *Computational Materials Science*, (CRC Press Taylor & Francis Group, ISBN: 978-1-4398-3616-3 2012).
- Lieb E H and Oxford S, *Int. J. Quantum Chem* **19** (1981) 427-439.
- London : Macmillan, *The Theory of Sound*, vol. I , ISBN 978-1-108-03220-9, 1877, 1894).
- Madsen G K H, Blaha P, Schwartz K, Sjöstedt E and Nordström L, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 195134.
- Monkhorst H. J. and Pack J D, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 154709.
- Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Angyan J G, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 249901.
- Parr R G and Yang W, *Density-functional theory of atoms and molecules*, (Oxford University Press, New York, 1989).
- Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A and Joannopoulos J D, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045-1097.
- Perdew J P and Levy M, *Phys. Rev Lett.* **51**(1983) 1884.
- Perdew J P and Wang Y, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8800-8802.
- Perdew J P and Zunger A, *Phys. Rev. B* **23** (1981) no. 10, 5048-5079.
- Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1396.
- Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865-3868.
- Perdew J P, Burke K et Wang Y, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 16533-16539.
- Perdew J P, Parr R G, Levy M, and Balduz J L, *Phys. Rev Lett.* **49** (1982) 1691.
- Perdew J P. and Wang Y, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244-13249.
- Pines D, *Elementary excitation in solids*, (W. A. Benjamin, Inc., New York, 1963).
- Nozieres P and Pines D, *The theory of quantum liquids*. (Volume I: Normal fermi liquids, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966).
- Ritz, W *Annales Chemie et de Physique* **13**, 145 (1908) 172.
- Schilfgaard M van, Kotani T and Faleev S V, *Phys Rev B* **74** (2006) 245125.
- Schrödinger E, Quantisierung, *Ann. D. Physik* **79** (1926) 361-376.
- Schwarz K and Blaha P, *Comput. Mater.Sci.* **28** (2003) 259 .
- Schwarz K, Blaha P and Trickey S B, *Molecular Phys.* **108** (2010) 3147.
- Schwarz K, Blaha P and Madsen G K H, *Comput. Phys. Commun.* **147** (2002) 71.
- Sham L J and Khon W, *Phys. Rev.* **145** (1966) 561.
- Sham L J and Schlüter M, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 3883.
- Sham L J and Schlüter M, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1888.
- Sharp R T and Horton G K, *Phys. Rev B* **90** (1953) 317.
- Shishkin M and Kresse G, *Phys Rev B* **75** (2007) 235102.
- Shishkin M, Marsman M and Kresse G, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 246403.
- Singh D J and Nordstrom L, *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW method*, 2nd ed. (Springer, New York, 2006), ISBN 10:0-387-28780-9;
- Singh D, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6388.
- Sjöstedt E, Nordström L, and Singh D J, *Solid State Comm.* **114** (2000) 15.

- Slater J C, *Adv. Quantum Chemistry* **1** (1964) 35.
- Slater J C, *Phys. Rev.* **51** (1937) 846.
- Slater J C, *Phys. Rev.* **81** (1951) 385.
- Slater J C, *Quantum Theory of Matter* (2nd edition. McGraw-Hill. 1964).
- Thomas L H, *Proc. Cambridge, Philos. Soc.* **23** (1927) 542.
- Tran F and Blaha P, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 226401.
- Tran F, Blaha P and Schwars K, *J. Phy. Condens. Matter* **19** (2007) 196208.
- Yin M T and Cohen M L, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 5668 .
- Zhang Y and Yang W, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) no 4, 890.

PROPRIETES ELECTRONIQUES DU NIOBATE DE LITHIUM

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats concernant les propriétés électroniques du niobate de lithium stœchiométrique (SLN). Nous utiliserons la méthode GGA et, pour la première fois, la méthode mBJ (modified Becke-Jonhson potential), que nous appliquerons l'une et l'autre au calcul des dispersions électroniques le long des points et directions de haute symétrie de la Zone de Brillouin Irréductible (ZBI). Nous étudions aussi l'effet relativiste scalaire sur les orbitales atomiques de lithium (Li), du niobium (Nb) et de l'oxygène (O) du SLN. La méthode mBJ a été développée essentiellement pour surmonter le problème de la sous-estimation de l'énergie de gap obtenue par les méthodes standard de la DFT (LDA et GGA). Nous l'utiliserons pour déterminer l'énergie de gap du SLN qui est jusqu'à maintenant mal définie. Nous discuterons par la suite la nature de la liaison Nb-O et l'état 2s de lithium à travers le calcul des densités d'états (Densities Of States, DOS). Finalement, à partir des dispersions électroniques obtenues, nous estimerons les masses effectives des porteurs de charges et leurs énergies de transfert.

III. 1. Introduction

Bien que les propriétés fonctionnelles du niobate de lithium aient été abondamment étudiées et que la plupart d'entre elles sont considérées comme bien connues [Weis (1985); Psaltis (1995); McMichael (1996); Shelby (1997); Leyva (1994); Müller (1994); Breer (1998)], la structure de bande de ce cristal reste, paradoxalement, assez mal connue [Schmidt (2008); Thierfelder (2010)]. Par exemple, il est surprenant qu'il n'y ait qu'une seule mesure de l'énergie de gap du niobate de lithium quasi stœchiométrique (NSLN) dans sa phase ferroélectrique (3.78 eV) [Dhar (1990)]. Cette unique valeur a été utilisée comme référence dans de nombreuses études théoriques [Ching (1994); Inbar (1996); Veithen (2002); Li (2007); Nahm (2008); Schmidt (2008); Thierfelder (2010); Rahnamaye (2012)]. Nous avons constaté aussi qu'il y'a peu de résultats expérimentaux et théoriques sur les bandes profondes et sur les bandes de conduction supérieures. De nombreuses données sont assez anciennes et portent donc sur le LN congruent, déficient en lithium, et non sur le LN stœchiométrique.

Nous recalculons ici les propriétés électroniques du SLN en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisée à potentiel total (FP-LAPW); nous étudions donc sa structure de bandes et la densité de ses états électroniques et nous discutons les désaccords constatés entre certains articles [Inbar (1996), Kohiki (1997)].

Les résultats de ce chapitre ont été publiés dans les références suivantes : [Mamoun (2012); Mamoun ICIMT (2012); Mamoun (2013)].

III. 2. Considérations techniques

Les calculs sont réalisés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total [Anderssen (1975), Wie (1985)] implémentée dans le code Wien2k [Blaha *WIEN2k*]. Les valeurs propres et les fonctions propres des équations de Kohn-Sham [Kohn (1965)] sont déterminées d'une façon auto-cohérente. Nous utilisons l'approximation du gradient généralisé (GGA) selon la paramétrisation du Perdew, Burck et Ernzenhorf [Perdew (1996)]. Cette dernière inclut les éléments du gradient du deuxième ordre.

Les états de cœur des atomes Li, Nb et O sont traités de façon auto-cohérente dans une approximation sphérique en incluant les corrections relativistes, tandis que les états de valence sont traités de façon auto-cohérente dans l'approximation semi-relativiste (le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte). Les configurations des électrons de valence utilisées dans les calculs sont : Li : [He]2s¹, Nb : [Kr]4d³5s² et O : [He]2s²2p⁴.

Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères dites *muffin-tin*) et sur une base d'ondes planes dans le reste de l'espace de la maille unitaire (région interstitielle). On limite le nombre quantique orbital l du développement de la fonction d'onde dans la sphère atomique à $l_{\max}=10$. Le développement de Fourier de la densité de charge a été limité au vecteur d'onde $G_{\max}=9.5(\text{Ry}^1)^{1/2}$. Le paramètre de convergence $R_{\text{MT}}K_{\max}$ qui contrôle la taille de l'ensemble de base dans le calcul est choisi égale à 7 (K_{\max} est le module du plus grand vecteur \mathbf{K} du réseau réciproque et R_{MT} est le rayon moyen² des sphères muffin-tin sachant que les valeurs des rayons muffin-tin des atomes Li, Nb et O sont choisis respectivement égales à 1.94, 1.88 et 1.67 unités atomiques (u.a.)). Pour le calcul des propriétés électroniques, l'espace réciproque est échantillonné par un maillage de $4 \times 4 \times 4$ suivant la procédure de Monkhorst-Pack [Monkhorst (1976)]. Ce maillage fournit 13 vecteurs \mathbf{K} dans la zone de Brillouin irréductible (ZBI). Nous avons effectué un test de convergence pour plusieurs maillages (jusqu'à $11 \times 11 \times 11$). La plus grande différence obtenue sur l'énergie totale est trouvée entre $4 \times 4 \times 4$ et $6 \times 6 \times 6$, et est égale à 0.21 mRy. Nous considérons ce maillage de $4 \times 4 \times 4$ comme suffisant ; c'est celui adopté aussi dans la plupart des travaux précédents [Inbar (1996), Caciuc (2000), Veithen

¹ La constante énergétique de Rydberg R_y est :

$$R_y = hcR_\infty = 13.60569253 \text{ eV} / R_\infty = \frac{m_e e^4}{64 \epsilon_0^2 \hbar^3 \pi^3 c} = 1.097371568539 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} ;$$

Tel que R_∞ est la constante de Rydberg « infinie » décrite en fonction de la masse d'électron m_e , de sa charge e , de la permittivité du vide ϵ_0 , de la constante réduite de Plank \hbar et de la vitesse de la lumière c ; dans notre calcul m_e , e , \hbar et $4\pi\epsilon_0$ sont pris égale à 1.

² Le rayon moyen est la moyenne arithmétique des rayons des trois atomes Li, Nb et O égale à

$$\left(\frac{R(\text{Li}) + R(\text{Nb}) + 3R(\text{O})}{5} \right).$$

(2002), Nahm (2008), Schmidt (2008), Thierfelder (2010)]. Nous avons donc retenu le maillage $4 \times 4 \times 4$ pour faciliter la comparaison avec ces travaux. Le processus d'itération a été répété jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du cristal atteigne la convergence avec une précision de 10^{-4} Ry.

Les valeurs adoptées pour les paramètres de maille et les positions atomiques sont celles fournies par Abrahams et al. [Abrahams 997 (1966); 1013 (1966); 1019 (1966)], valeurs expérimentales du LN quasi stœchiométrique (NSLN) à température ambiante.

La maille unitaire rhomboédrique de la structure ferroélectrique contient deux molécules de LiNbO_3 soit 10 atomes, comme illustré dans la figure III.1.

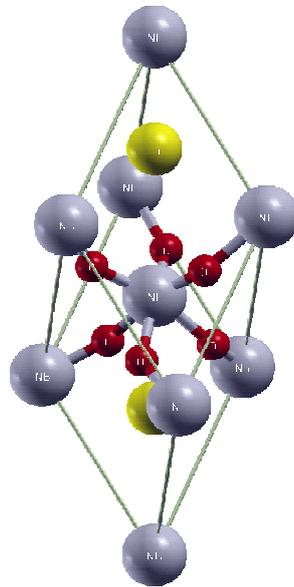


Figure III.1. Maille primitive rhomboédrique du niobate de lithium LiNbO_3

III. 3. Analyse de l'effet relativiste sur les orbitales atomiques

Dans les solides contenant seulement des éléments légers, les effets relativistes sont généralement modérés. En revanche, dans le cas où des éléments lourds sont présents, ils ne peuvent pas être négligés.

Ces effets relativistes impliquent :

- Le terme de Darwin et le terme masse-vitesse qui décrivent le rétrécissement (shrinkage) ou l'expansion des différentes orbitales atomiques [Koelling (1977)],
- Le terme spin-orbite qui décrit le couplage entre le spin de l'électron et son moment angulaire orbital.

Lorsque ce dernier terme n'est pas pris en compte, le calcul est dit *semi-relativiste*. La prise en compte du couplage spin-orbite (nécessaire pour les états de cœur et optionnelle pour les états de valence) nécessite un traitement variationnel du deuxième ordre [MacDonnald (1980) 2675].

Parmi les travaux théoriques sur le LiNbO₃ que nous avons examinés [Ching (1994), Inbar (1996), Kohiki (1998), Veinthen (2002), Li (2007), Nham (2008), Schmidt, (2008), Thierfelder (2010), Rahnamaye (2012)], aucun n'étudie en détail l'influence des effets relativistes sur les orbitales atomiques et leurs conséquences sur la structure électronique. Il existe en revanche des études récentes qui ont montré l'importance de l'influence des effets relativistes sur les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs III-V et II-VI [Briki, (2009), Boutaiba (2009)]. Il est donc intéressant de comparer le LN à des matériaux de liaison « p »³.

Dans cette partie, nous examinons qualitativement et quantitativement l'influence des effets relativistes dans les atomes de lithium, de niobium et d'oxygène.

La figure III.2 illustre les niveaux d'énergie des orbitales atomiques s, p, et d⁴ des atomes Li, Nb et O en présence et en absence d'effets relativistes (sans couplage spin-orbite).

³ Pour les semi-conducteurs de type zinc-blende (III-V et II-VI) ou diamant (Si, Ge) (de bande de valence supérieure de caractère « p »), l'interaction spin-orbite conduit à un dédoublement de bande de l'état p au point Γ pour $j=1/2$ et $3/2$, dont l'écart d'énergie Δ_o est plus importante et devient encore plus grand que l'énergie de gap E_g dans le cas des semi-conducteurs lourds (par exemple : Δ_o (GaSb)=0.75 eV et E_g (GaSb)=0.70 eV ; Δ_o (InSb)=0.81 eV et E_g (InSb)=0.18 eV) [Yu (2010)]. Pour CuCl de la famille I-VI (où l'état d contribue à la bande de valence), le terme Δ_o peut être négative conduisant ainsi à un inversement de l'ordre des bandes de valence supérieures. Nous pouvons aussi définir deux types de trous correspondant à ces deux bandes de valence supérieures : trou léger et trou lourd.

⁴ Pour distinguer les niveaux résultant du dédoublement dû au spin on les caractérise par le nombre quantique de spin orbite $j = l \pm s$ dû au moment cinétique totale J . Chaque niveau p sera dédoublé en $p_{3/2}$ (p) et $p_{1/2}$ (p*) et chaque niveau d sera dédoublé en $d_{5/2}$ (d) et $d_{3/2}$ (d*).

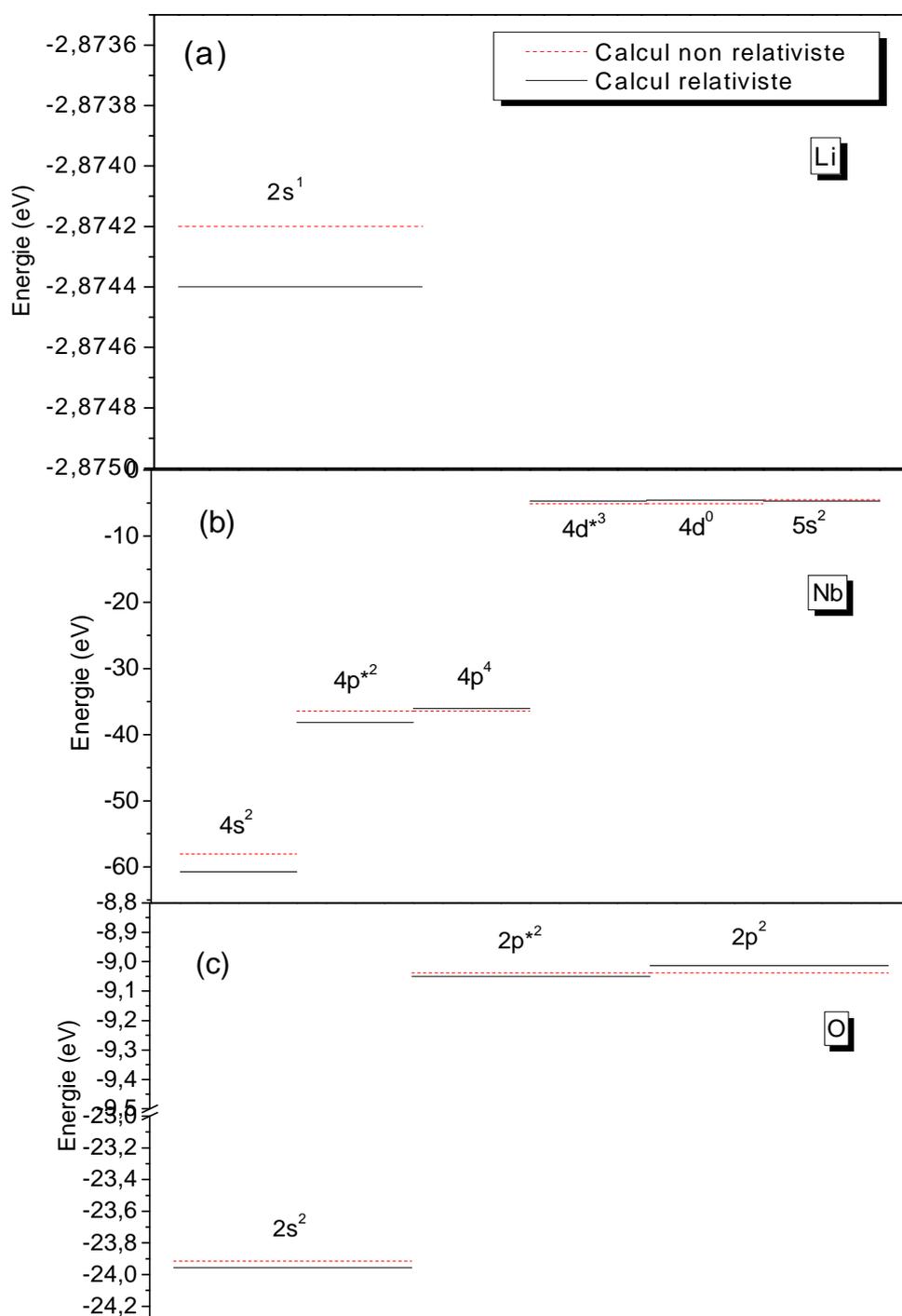


Figure III.2. Représentation des niveaux atomiques de valence obtenus par calcul relativiste (lignes droites continues) et non relativiste (lignes droites en pointillés) pour les atomes (a) Li, (b) Nb et (c) O. L'origine des énergies est prise au maximum de la bande de valence.

Avant de discuter les effets relativistes sur ces orbitales, il convient d'abord, de remarquer :

- i) les niveaux profonds de l'oxygène (2s) et du niobium (4p, 4s) qui, dans le cristal, vont engendrer les bandes profondes ;
- ii) le niveau superficiel 2s du lithium qui engendrera une bande de conduction de haute énergie ;
- iii) le niveau 2p de l'oxygène et les niveaux 5s et 4d du niobium, qui dans le cristal, engendreront les bandes de valence supérieures et les bandes de conduction inférieures.

Nous observons à travers la figure III.2 que l'effet relativiste a causé des déplacements des niveaux d'énergie des orbitales atomiques. Ces déplacements, compte tenu des échelles, sont accompagnés par un abaissement pour les orbitales suivantes (rétrécissement) : Li (2s¹) (très très faible), Nb (4s²,4p*²,5s²) et O (2s²,2p*²) ; et une élévation (expansion) pour les orbitales suivantes : Nb (4p⁴,4d*²,4d⁰) et O (2p²).

Dans le tableau III.1, nous présentons les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales atomiques des atomes Li, Nb et O, obtenues par les deux approximations: non relativiste (NR) et relativiste (RL). Pour plus d'illustration, nous traçons dans la figure III.3 la différence d'énergie entre ces deux approximations afin de voir le degré de stabilisation des orbitales atomiques, dû à l'effet relativiste.

Tableau III.1. Niveaux énergétiques des orbitales atomiques s, p et d (en eV) obtenue dans les approximations non relativiste (NR) et relativiste (RL) pour les atomes Li, Nb et O.

	-Es (NR)	-Es (RL)	-Ep (NR)	-Ep (RL)	-Ep* (NR)	-Ep* (RL)	-Ed (NR)	-Ed (RL)	-Ed* (NR)	-Ed* (RL)
Li	2.8742	2.8744	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb	58.042	60.702	36.454	36.037	36.454	38.162	5.0555	4.5101	5.0555	4.6846
O	23.915	23.956	9.0377	9.0133	9.0377	9.0498	-	-	-	-

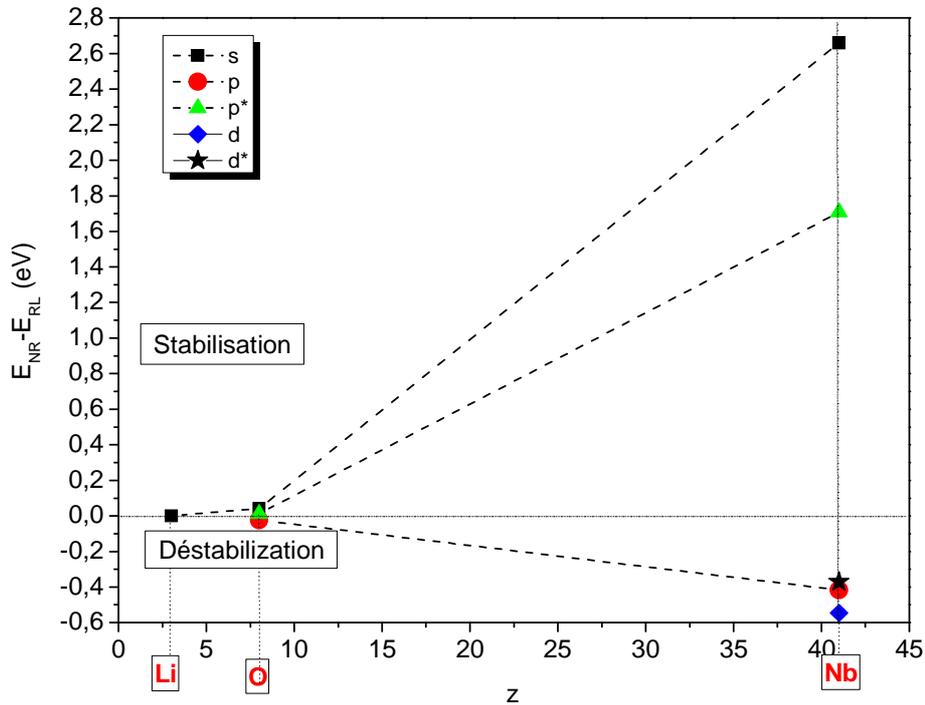


Figure III.3. Représentation de la stabilisation ($E_{NR}-E_{RL}$) des énergies des orbitales s , p , p^* , d et d^* calculées par les approximations non relativiste et relativiste pour les atomes Li, Nb et O du LN. Les tracés en pointillés ne sont que des guides visuels.

Si l'orbitale est abaissée en énergie on dit qu'elle est stabilisée par l'effet relativiste, sinon elle est dite déstabilisée [Visscher (2011)].

Nous remarquons que (figure III.3):

- i) Les effets relativistes sont plus importants pour l'atome de niobium Nb.
- ii) Les orbitales s et $p^*(p_{1/2})$ du Nb sont stabilisés, tandis que ses orbitales $p(p_{3/2})$, $d^*(d_{3/2})$ et $d(d_{5/2})$ sont déstabilisées.
- iii) L'orbitale s de Nb est fortement affectée, tandis que ses orbitales p , p^* et d sont faiblement affectées.

Sous l'effet relativiste, l'état $4d$ du Nb se décompose en deux sous-états $4d^*$ ($4d_{3/2}$) et $4d$ ($4d_{5/2}$). Puisque l'état $5s$ est légèrement au-dessous de l'état $4d$, les électrons de valence de l'atome du niobium préfèrent occuper, plutôt, l'état $5s$ et non pas l'état $4d$. Par conséquent, la configuration électronique Nb : $[Kr]4d^3 5s^2$ est la plus stable et la plus favorable du fait de l'effet relativiste.

Donc les orbitales vides qui entrent dans la construction de la bande de conduction sont les orbitales 4d ($4d_{5/2}$).

III. 4. Energie de gap du SLN

III.4. 1. Structure de bande calculée par GGA

Nous avons utilisé en premier lieu la GGA pour déterminer les courbes de dispersion électroniques. Le calcul a été effectué en fixant les paramètres de la maille hexagonale ($a=b$, c , $\alpha=\beta$, γ) et les positions atomiques (x , y , z) à leurs valeurs expérimentales mesurées dans la phase ferroélectrique du NSLN [Abrahams, 997 (1966); 1013 (1966); 1019 (1966)], sans relaxer la structure. Le fait de choisir d'utiliser les paramètres expérimentaux, nous permettra par la suite de comparer nos résultats aux études expérimentales antérieures. Ce choix a été aussi adopté par plusieurs auteurs, notamment Inbar et al. [Inbar (1966)], et Ching et al. [Ching (1994)] (pour le cas du LN), et Reshak et al. [Reshak, (2008)] (pour le cas des semi-conducteurs chalcopyrites CuAlX_2 ($X=\text{S,Se,Te}$)). Nous calculons les dispersions électroniques le long de directions particulières de la zone de Brillouin correspondante à la maille hexagonale. Les points particuliers Γ , M , K , A , L , H et les directions Λ , Δ et Σ sont présentées dans la figure III.4 et dans le tableau III.2. Les dispersions électroniques calculées sont représentées dans la figure III.5.

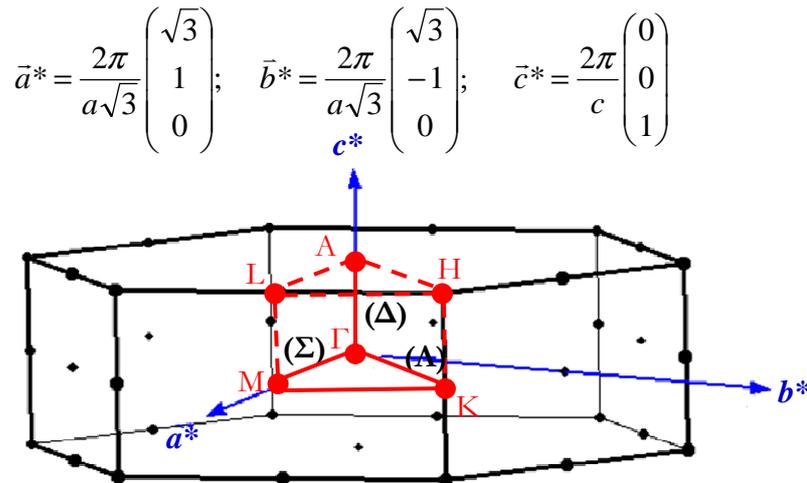


Figure III.4. Réseau réciproque et ses vecteurs de base correspondant à la maille hexagonale du niobate de lithium. Les points Γ , M , K , A , L , H sont les points de haute symétrie délimitant la Zone de Brillouin Irréductible (ZBI). Les directions $\Lambda \equiv (\Gamma K)$, $\Delta \equiv (\Gamma A)$ et $\Sigma \equiv (\Gamma M)$ sont celles sélectionnées pour tracer les dispersions électroniques, figure III.5.

Tableau III.2. Point de haute symétrie de la ZBI choisie et leurs coordonnées dans la base des vecteurs (a^*, b^*, c^*) [Kittel (1996)]

	Symboles	Définition	Cordonnées dans la base (a^*, b^*, c^*)
Points de haute symétrie	Γ	Centre de la zone de Brillouin	$(0,0,0)$
	M	Centre d'une face rectangulaire	$(0, \frac{1}{2}, 0)$
	K	Milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires	$(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$
	A	Centre d'une face hexagonale	$(0,0, \frac{1}{2})$
	L	Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
	H	Sommet	$(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$

Les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) respectivement, sont formées par des paquets de plusieurs bandes issues des divers niveaux atomiques de la figure III.2. L'origine des énergies est ici choisie au maximum de la bande de valence (BV). Comme tous les isolants, le LN est caractérisé par une bande interdite (gap) large, qui sépare les états occupés des états vides. Le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction se situe sur le segment (ΓK) , en un point noté m (voire figure III.10, p 91). De ce fait, le gap du SLN calculé par la GGA est indirect $((\Lambda) \equiv \vec{\Gamma K})$; la valeur obtenue est 3.487 eV. L'énergie de transition directe calculée au point Γ est de 3.50 eV. La différence⁵ entre ces deux valeurs étant très petite (0.02 eV), on peut considérer que le gap du SLN est quasi direct [Ching (1994)]. Ce résultat est en très bon accord avec d'autres résultats ab initio obtenus auparavant par les approximations LDA et GGA. (Voir le Tableau III.3).

⁵ A température ambiante ($T=300K$), toute la vallée s'étendant entre les points m et Γ seraient peuplée thermiquement puisque la différence d'énergie entre ces deux points, 0.02 eV est inférieure à $3/2k_B T$.

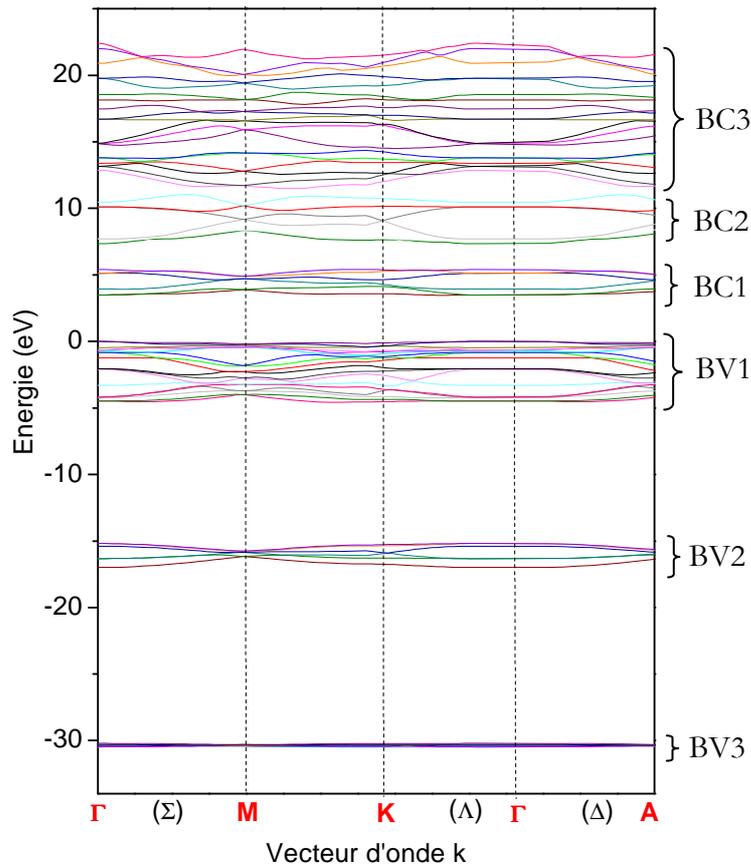


Figure III.5. Dispersions électroniques du LN dans la phase ferroélectrique calculées pour les points de haute symétrie de la zone de Brillouin Γ , M, K, A, L et H et les directions (Σ) , (Λ) , et (Δ) liants ces points (voir figure III.4 et tableau III.2 pour la symbolique). Ces dispersions ont été obtenues en utilisant la méthode DFT-GGA.

On constate dans le tableau III.3 que pratiquement toutes les valeurs de gap obtenues par LDA ou GGA (exceptée la plus ancienne [Ching (1994)]), sont comprises entre 3.1 eV et 3.61 eV. Tous les auteurs de travaux ab initio sur le LN [Inbar (1996); Ching (1994); Veithen (2002); Rahnamaye (2012); Li (2007); Nahm (2008); Kohiki, (1998); Schmidt (2008); Thierfelder (2010)], ont comparé leur valeur théorique du gap au seul résultat expérimental disponible, celui de la référence [Dhar (1990)], 3.78 eV. Dans la plupart de ces travaux, le bon accord obtenu entre le calcul ab initio et l'expérience a souvent été considéré par les auteurs comme un indice de validité du calcul. Or, il est connu que le problème majeur des calculs ab initio basés sur la DFT (LDA ou GGA) est la sous-estimation de l'énergie de gap, qui peut aller jusqu'à 50% par rapport à l'expérience [Hamann (1979); Yin (1982); Heyd (2005)].

Il est donc légitime de se demander si le bon accord constaté n'est pas un heureux hasard, autrement dit, s'il ne résulte pas d'une compensation fortuite entre deux erreurs majeures. Ceci nous amène à considérer cette valeur du gap du LN avec la plus grande prudence. Ce problème a été récemment discuté par Schmidt et al. [Schmidt (2008)] qui ont utilisé la méthode GW (voir chapitre II, section II.3.6). Schmidt et al. [Schmidt (2008)] ont suggéré que la valeur du gap du SLN pourrait être supérieure d'environ 1 eV à la valeur dite « expérimentale », 3.78 eV. Ils ont, d'abord proposé une valeur de 5.37 eV [Schmidt (2008)] (dans une base d'ondes planes à pseudo potentiel (PP-PW)), puis ils ont recalculé le gap en utilisant une base d'ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), toujours par la méthode GW. Ils ont alors obtenu la valeur 4.71 eV [Thierfelder (2010)].

Tableau III.3. Valeurs de l'énergie de bande interdite calculées dans notre étude (GGA) et dans des études précédentes par différentes méthodes. Unité en eV.

Nos Résultats GGA	Autres résultats				Expérience
	GGA	LDA	LDA+U	GW	
3.487 (Γ -K)	3.48 ^a	2.62 ^e	3.36 ^g	4.71 ^c	3.78 ⁱ
3.503 (Γ - Γ)	3.50 ^b	3.1 ^f	3.46 ^g	5.37 ^a	
	3.61 ^c	3.35 ^g	3.59 ^g		
	3.32 ^d	3.48 ^b			
		3.52 ^h			

^a Référence [Schmidt, (2008)]

^b Référence [Veithen (2002)]

^c Référence [Thierfelder (2010)]

^d Référence [Rahnamaye (2012)]

^e Référence [Ching (1994)]

^f Référence [Inbar (1996)]

^g Référence [Nahm (2008)]

^h Référence [Li (2007)]

ⁱ Valeur expérimentale déduite à partir du coefficient d'absorption, Réf [Dhar (1990)]

Nous nous retrouvons donc face à différentes valeurs du gap pour SLN : celles obtenues par les méthodes LDA ou GGA, qui sont assez proches de (peu inférieures à) la

valeur dite « expérimentale », 3.78 eV [Dhar (1990)], et celles obtenues plus récemment par la méthode GW, qui sont très nettement supérieures (voir tableau III.3). Nous pouvons conclure que la valeur du gap rigide du SLN n'est donc pas encore tranchée.

Pour aller plus loin, nous suivons deux pistes. En premier lieu, nous testons une version modifiée du potentiel d'échange proposée par Becke et Johnson, dite mBJ (modified Becke-Johnson exchange potentiel) [Becke (2006)] qui a été récemment implémenté dans le code Wien2k [Blaha *WIEN2k*]. La deuxième piste est une méthode semi-empirique, basée sur une approximation de bandes rigides et connue sous le nom de « scissor », que nous présenterons dans le chapitre IV, consacré aux propriétés optiques du LN.

III.4. 2. Structure de bande calculée par mBJ

La méthode dite mBJ qui a été récemment implémentée dans le code Wien2k_2012 [Tran (2009)], a prouvé son efficacité en améliorant assez sensiblement les énergies de gaps de plusieurs semi-conducteurs et isolants, comme l'ont montré récemment Tran et Blaha [Tran (2009)]. Nous l'utilisons dans cette section pour affiner l'énergie de gap du SLN.

Rappelons que la modification principale apportée par cette méthode est d'introduire un paramètre c dans la formule de la fonctionnelle du potentiel d'échange (voir chapitre II, section II.3.7). Fixer $c=1$ revient à adopter la fonctionnelle de Becke et Johnson non modifiée [Becke (2006)]. Dans la version mBJ, le paramètre c devient une fonction affine de la racine carrée du gradient relatif moyen de la densité électronique :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\vec{\nabla} \rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r}')} d^3 \vec{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.1})$$

Tels que α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha=-0.012$ (sans dimension) et $\beta=1.023$ Bohr^{1/2}). La valeur de c est optimisée (c_{opt}) de sorte que la valeur calculée de l'énergie de gap de tous les solides concorde bien avec l'expérience.

Nous appliquons la mBJ en combinaison avec l'approximation GGA. Notre résultat est illustré dans la figure III.6.

Nous pouvons constater une augmentation du gap d'environ 20% par rapport à la valeur obtenue par l'approximation GGA brute (avec le potentiel d'échange corrélation PBE). La valeur obtenue, 4.2 eV, devient cette fois sensiblement supérieure à la valeur dite « expérimentale » (3.78 eV), tout en restant inférieure d'environ 11 % à la valeur théorique la plus récente (4.71 eV) obtenue par la méthode GW [Thierfelder (2010)].

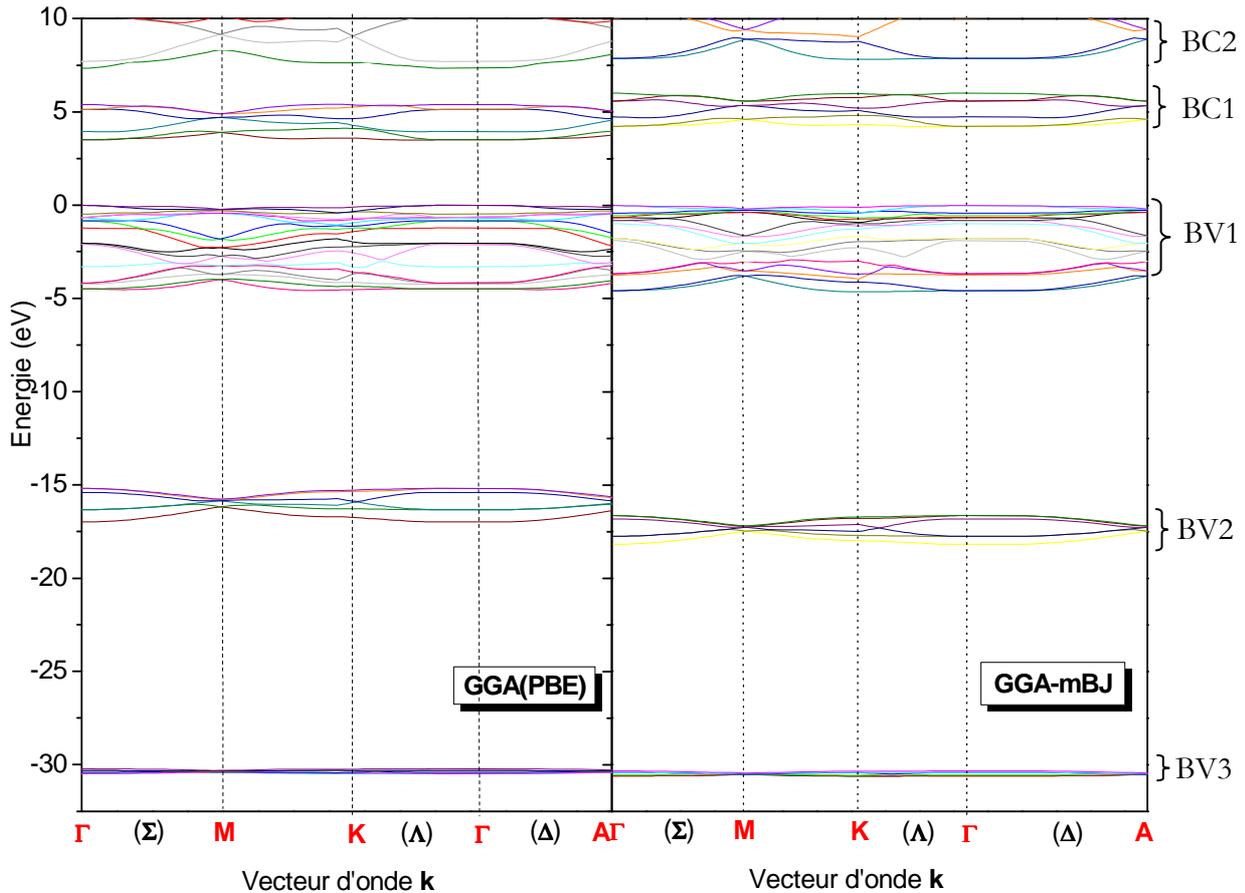


Figure III.6. Comparaison entre les dispersions électroniques du SLN obtenues par GGA (PBE) et GGA-mBJ

Cette seconde différence (entre la valeur d'énergie de gap obtenue par la méthode mBJ : 4.2 eV et celle obtenue par la méthode GW : 4.71 eV) [Thierfelder (2010)] peut s'expliquer :

Contrairement à la méthode GW, le potentiel mBJ n'introduit pas explicitement la discontinuité dans le potentiel d'échange-corrélation entre états occupés et états vides (voir chapitre II, section II.3.6), l'augmentation de l'énergie de gap ne résulte que du

paramètre ϵ (>1). On peut remarquer que le désaccord mBJ/GW ou le désaccord mBJ/expérience, pour presque tout les composés étudiés récemment par Tran et Blaha [Tran (2009); Koller (2011)], est encore par défaut, comparable à celui que nous obtenons dans le LN : environs 10 à 15% dans les composés MnO, FeO, ZnO... à larges gaps (voir chapitre II, tableau II.1).

La méthode GW traite les états excités et de ce fait le terme de discontinuité Δ_{xc} est bien pris en compte. De fait, la GW produit des énergies de gap qui sont souvent en très bon accord avec l'expérience [Aulbur (2000); Faleev (2004); Schilfgaarde (2006); Chantis (2007); Shishkin Phys Rev B (2007); Shishkin Phys Rev Lett (2007)]. On constate toutefois que le choix de la base des fonctions d'onde est primordial, en vu de la différence notable entre les deux valeurs de gap obtenues par GW, 5.37 eV et 4.71 eV pour le SLN.

III. 5. Densité d'états (DOS) et autres bandes interdites

Nous avons représenté dans les figure III.7 (a), (b) et (c) les densités d'états partielles (Partial Density Of States, PDOS) des différentes orbitales atomiques pour les atomes Li, Nb et O, respectivement, et la densité d'états totale (Total Density Of States, TDOS) (figure III.7 (d)) du SLN. La bande de conduction la plus basse (inférieure) (BC1), formée essentiellement de l'état Nb-4d a une largeur de 2,15 eV. Elle est séparée de la bande de conduction suivante (BC2) par un gap de 1,71 eV. La bande de valence la plus haute (supérieure) (BV1), d'une largeur de 4,57 eV, est composée d'une mixture des orbitales O-2p et Nb-4d. Elle est séparée de la bande O-2s (BV2), de largeur 1,99 eV, par un gap de 10,42 eV. En utilisant l'approximation mBJ, nous remarquons que la bande profonde O-2s, est repoussée vers le bas, tandis que la BC1 est repoussée vers le haut par rapport aux résultats obtenus précédemment par l'approximation GGA brute (voir figure III.6).

Notons que contrairement à ce qui a été rapporté dans la référence [Inbar (1996)] et reproduit dans la figure III.8, la bande de valence très profonde (BV3) située à environ -30 eV est issue de l'état Nb-4p et non pas de l'état Li-2s, qui donne naissance à la bande de conduction supérieure (BC2) à +13,8 eV. Ce dernier résultat est en très bon accord avec celui de Kohiki et al. [Kohiki (1997)]. Il confirme définitivement l'affirmation donnée en premier lieu par Inbar et Cohen [Inbar (1996)], puis relayée ensuite par Veithen et

Ghosez [Veithen (2002)], selon laquelle l'atome de lithium a complètement perdu son électron périphérique 2s. Autrement dit, les liaisons Li-O sont totalement ioniques, tandis que les liaisons Nb-O sont partiellement covalentes, comme le montrent les densités d'états partielles de la BV1 et de la BC1 (figure III.7. (b) et (c)).

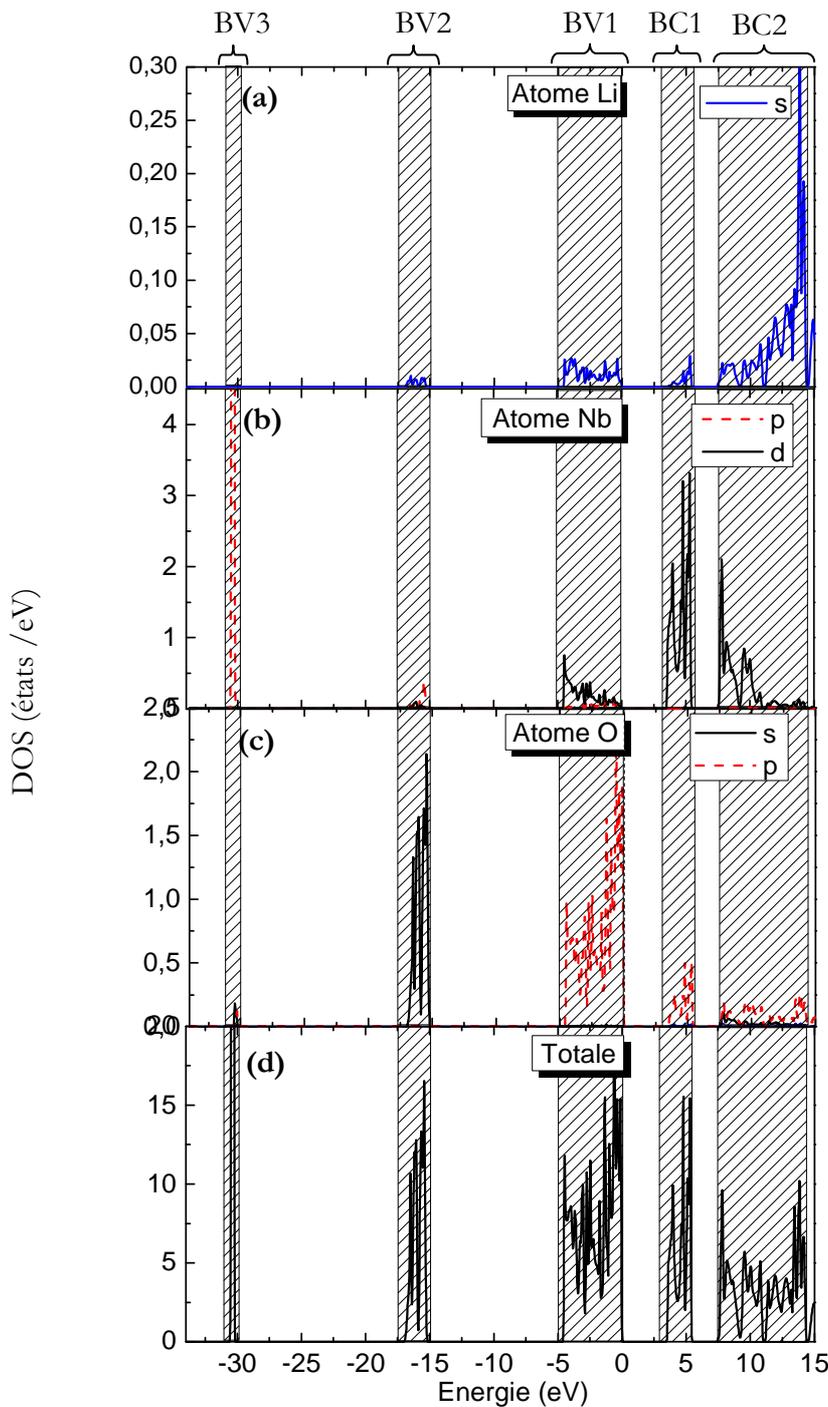


Figure III.7. (a) Densité d'états partielle (TDOS) du lithium (Li), (b) du niobium (Nb) et (c) d'oxygène (O) du LiNbO_3 dans la phase ferroélectrique. (d) Densité d'états totale (TDOS) du LiNbO_3

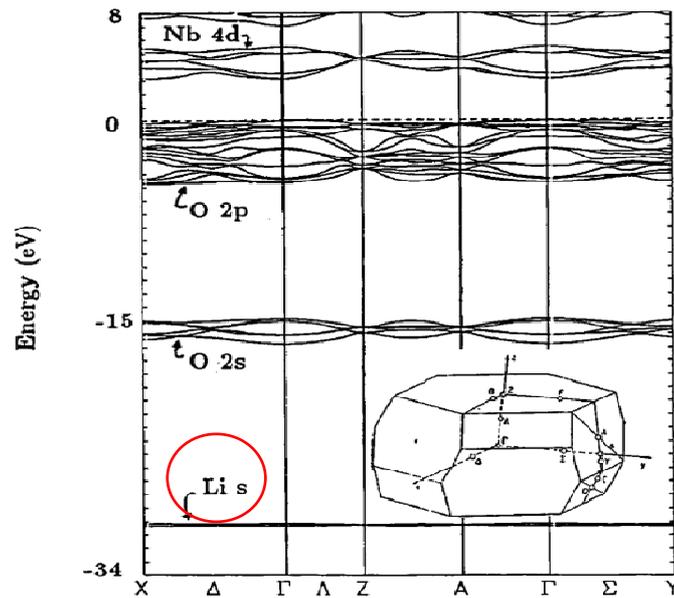


FIG. 8. The band structure of LiNbO_3 in the ferroelectric phase. The energy scale is in eV and the Fermi level is shown. The band gap is 3.1 eV. The Li s states do not interact with the rest of the bands and are about 16 eV below the oxygen 2s states. Inset: The Brillouin zone. Some high symmetry points are illustrated. The energy between the Z and the A point was calculated along a straight line between the two points. From Ref. 61.

Figure III.8. Structure de bande du LN obtenue par Inbar et Cohen [Inbar (1996)]. Le niveau profond à ~ -30 eV fut attribué par erreur aux états s du lithium. C'est en fait celui des états p du niobium.

La mixture des orbitales O-2p et Nb-4d au niveau de la bande de valence supérieure (BV1) indique en effet ce caractère partiellement covalent de la liaison Nb-O. Ceci peut être aussi montré en calculant la différence d'électronégativité entre les deux atomes : une liaison est considérée covalente si la différence d'électronégativité entre les atomes est inférieure à 1.9, sinon elle est considérée ionique [Lide (2009)]. En considérant l'échelle de Pauling [Pauling (1932)], la valeur de cette différence est estimée à 1.84 entre l'atome de niobium et l'atome d'oxygène, ce qui suggère aussi que la liaison est partiellement covalente.

III. 6. Densité de charge

La densité de charge est un autre moyen qui peut nous servir à analyser la nature des liaisons dans le niobate de lithium.

Nous avons donc calculé et cartographié la densité de charge électronique. La figure III.9 illustre, à titre d'exemple, la distribution de charges le long du plan $(11\bar{2}0)$. Ce plan est choisi parce qu'il contient des ions des trois espèces Li, O et Nb. Là aussi il apparaît clairement que l'atome de lithium ne participe pas à la liaison : la densité autour des ions Li est quasi nulle, signe qu'ils ont perdu leur électron 2s (voir l'explication dans la section III.5 précédente) en faveur de l'oxygène. La figure montre la présence des îlots très localisés sur les sites Li, correspondant évidemment aux états $|1s\rangle$, qui sont entièrement nus, on a donc bien des ions Li^+ . L'atome O est lié à deux atomes de Nb du plan. La délocalisation des électrons s'opère manifestement entre les sites O et les sites Nb. En effet, nous pouvons remarquer un déplacement de charge par rapport à la mi-distance entre les atomes O et Nb. Le cristal ainsi formé est ionique avec une liaison covalente partielle entre les atomes O et Nb.

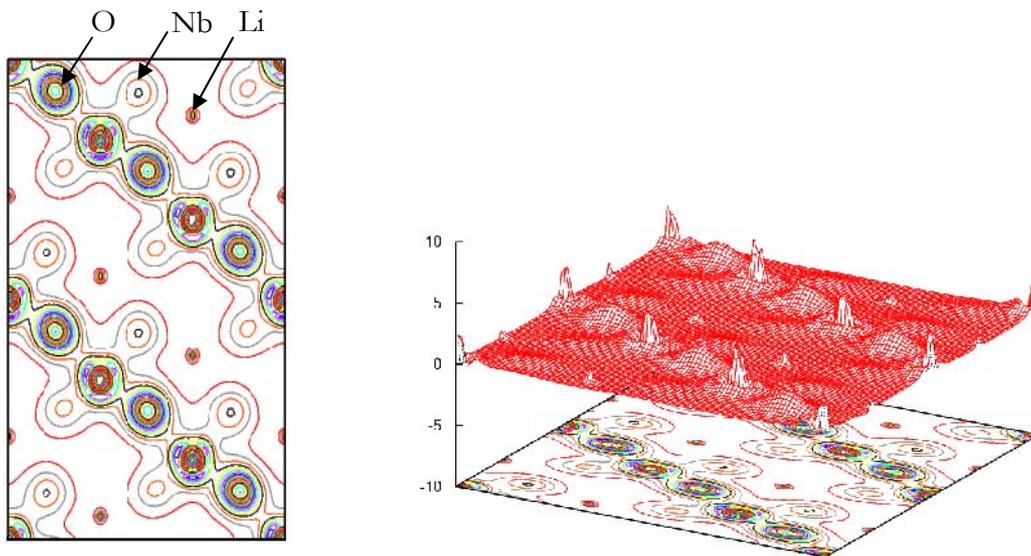


Figure III.9. Densité de charge électronique obtenue dans le plan $(11\bar{2}0)$ illustré en 2D (à gauche) et en 3D (à droite)

III. 7. Masses effectives et énergie de transfert

Les dispersions électroniques du niobate de lithium correspondant aux plus basses branches de la bande de conduction et aux plus hautes branches de la bande de valence

sont représentées dans la figure III.10. On se limite aux points de hautes symétries Γ , M et K, car on ne s'intéresse ici qu'à la détermination des masses effectives transversales.

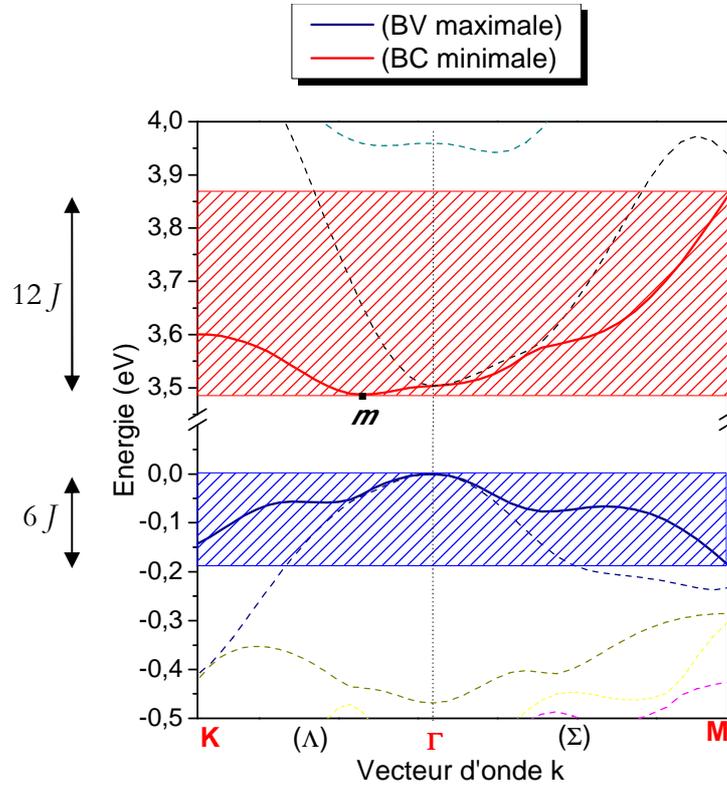


Figure III.10. Dispersions des bandes d'énergie au voisinage du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction, calculées par la méthode GGA(PBE).

On peut effectuer des développements paraboliques de l'énergie pour de petites valeurs de δk , autour du minimum de la BC (point m situé sur le segment (ΓK)) et du maximum de la bande de valence (point Γ) :

$$E_c(\delta k) = E_g + \frac{\hbar^2 \delta k^2}{2m_e^*} \quad (\text{III.2})$$

$$E_v(\delta k) = -\frac{\hbar^2 \delta k^2}{2m_h^*} \quad (\text{III.3})$$

($E=0$ correspond au maximum de la bande de valence).

Les équations III.2 et III.3 définissent les masses effectives transverses m_e^* de l'électron et m_t^* du trou. Les valeurs obtenues $m_e^* = 4.26 m_0$ et $m_t^* = 3.187 m_0$ (m_0 désignant la masse de l'électron libre) sont typiques des oxydes [Li-Jie Shi, (2008); Ravichandran, (2011)].

Nous n'avons pas déterminé les masses effectives longitudinales qui nécessiteraient un développement parabolique de l'énergie pour δk parallèle à z ($\equiv \Gamma A$).

L'énergie de transfert, notée « J » usuellement, encore appelée intégrale de saut, est définie généralement dans le modèle des liaisons fortes comme le couplage du potentiel $V(\vec{r})$ entre deux orbitales en sites premiers voisins. La largeur d'une bande est directement proportionnelle à J . Dans le cas extrême où J tend vers zéro, il devient impossible pour l'électron de sauter entre les sites proches voisins. Ce cas correspondrait à un système d'atomes isolés et donc à une bande plate, sans dispersion.

Dans l'approche de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques CLOA (liaisons fortes), si l'on se limite aux interactions entre les premiers voisins, on obtient une bande de dispersion $E(k)$:

$$E(k) = E_0 + 2nJ \cos(ka) \quad (\text{III.4})$$

Avec n le nombre de premiers voisins et a leur distance mutuelle.

Les interactions entre voisins éloignés introduisent des composants harmoniques dans la dispersion $E(k)$.

Nous estimons ici J_{Nb} sachant que $n=6$, en nous basant sur l'amplitude de la composante fondamentale de la branche de plus basse énergie de la bande de conduction, qui est d'environ 0.42 eV d'après la figure III.10. De la même façon, nous estimons aussi J_o sachant que $n=3$ et en nous référant à l'amplitude fondamentale de la branche de plus haute énergie de la bande de valence qui est d'environ 0.19 eV.

Les résultats sont reportés dans le tableau III.4 suivant. Un très bon accord avec l'expérience est observé pour le terme J_{Nb} , mais pour le terme J_o , nous ne disposons pas de données pour effectuer la comparaison.

Tableau III.4. Energies de saut évaluées, à partir des largeurs de bande et données en meV. J_{Nb} correspond au saut entre les atomes du niobium dans la bande de conduction de plus basse d'énergie et J_O correspond au saut entre les atomes d'oxygènes dans la bande de valence de plus haute d'énergie.

	J_{Nb}	J_O
Notre calcul (GGA)	34.6	31.1
Expérience [Dhar, <i>Phil. Mag. B</i> (1990)]	35	-

III. 8. Conclusion

A travers l'étude des propriétés électroniques du niobate de lithium stochiométrique, présentée dans ce premier chapitre de résultats, nous pouvons conclure les points suivants:

- i) Les effets relativistes (sans spin-orbite) sont plus importants dans le niobium que dans l'oxygène et le lithium. Nous avons déduit que l'orbital vide du Nb qui entre dans la construction de la bande de conduction est l'orbitale $4d_{5/2}$.
- ii) La structure de bande et les densités d'états sont illustrées en détail. La valeur de l'énergie de gap, obtenue en utilisant la plus récente approximation basée sur le potentiel mBJ, est de 4.2 eV. Cette dernière, supérieure d'environ 20% à la valeur obtenue par l'approximation GGA, reste inférieure de 11 % à celle obtenue par l'approximation GW [Therifelder (2010)]. Mais la question de la valeur du gap reste entière : il s'agit notamment de comprendre pourquoi la valeur expérimentale (3.78 eV) est sensiblement plus basse.
- iii) Les liaisons dans le LN sont constituées par une liaison Nb-O partiellement covalente et une liaison Li-O purement ionique.
- iv) Les masses effectives et les énergies de saut, qui sont d'importance pour les propriétés des polarons, ont été aussi évaluées.

Références

- Abrahams S C, Reddy J M and Bernstein J L, *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 997.
- Abrahams S C, Reddy J M and Bernstein J L, *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 1019.
- Abrahams S C, Reddy J M and Bernstein, J L *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 1013.
- Anderssen O K, *Phys. Rev. B* **12** (1975) 3060.
- Aulbur W G, Städele M and Görling A, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 7121.
- Becke A D and Johnson E R, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 221101.
- Blaha P, Schwarz K, Kvasnicka G D and Luitz J, 2001 *WIEN2k* An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) ISBN.
- Boutaiba F, Zaoui A, Ferhat M, *Superlattices and Microstructures* **46** (2009) 823.
- Breer S and Buse K, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **66** (1998) 339.
- Briki M, Abdelouhab M, Zaoui A, Ferhat M, *Superlattices and Microstructures* **45** (2009) 80.
- Caciuc V, Postnikov A V and Brostel G, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 8806.
- Chantis A N, Schilfgaard M. van and Kotani T, *Phys. Rev B* **76** (2007) 165126.
- Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (John Wiley and Sons, New York, 1996), ISBN : 978-0471111818.
- Ching W Y, Zong-Quan Gu, and Yong-Nian Xu, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 1992.
- Dhar A and Mansingh A, *J. Appl. Phys* **68** (1990) 5804.
- Dhar A and Mansingh A, *Phil. Mag. B* **61** (1990) 1033-1042.
- F Tran and Blaha P, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 22640.
- Faleev S V, Schilfgaard M van and Kotani T, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 126406.
- Godby W, Schluter M and Sham L J, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 10159.
- Hamann D R, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 662.
- Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 174101.
- Inbar I and Cohen R E, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 1193.
- Koelling D D and Harmon B N, *Solid State Phys* **10** (1977) 3107.
- Kohiki S, Arai M, Yoshikawa H and Fukushima S, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 14572.
- Kohn W and Sham L J, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
- Koller D, Tran F and Blaha P, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 195134.
- Leyva V, Rakuljic G A, and O'Connor B, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1079 (1994).
- Li Q, Biao Wang, Woo C H, Hai Wang and Rui Wang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68** (2007) 1336–1340.
- Lide David R, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (CRC Press Inc, 2009), 90^e éd., p. 2804 . ISBN 978-1-420-09084-0.
- Li-Jie Shi, Zhi-Jie Fang and Jingbo Li, *J. of Appl. Phys.* **104** (2008) 073527.
- MacDonald A H, Picket W E and Koelling D D, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **13** (1980) 2675.
- Mamoun S, Merad A E and Guilbert L, *communication ICIMT* 2012.
- Mamoun S, Merad A E and Guilbert L, Chap. 5 in (Recent Res. Devel. Mat. Sci., **9**, 2012): 137-156 ISBN: 978-81-308-0466-8.
- Mamoun S, Merad A E and Guilbert L, *Comp. Mat. Science* **79** (2013) 125-131.

- McMichael I, Christian W, Pletcher D, Chang T Y, and Hong J H, *Appl. Opt.* **35** (1996) 2375.
- Monkhorst H J and Pack J D, *Phys. Rev B* **13** (1976) 5188.
- Müller R, Santos M T, Arizmendi L and Cabrera J M, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** (1994) 241.
- Nahm H H and Park C H, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 184108.
- Nahm H H and Park C H, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 184108.
- Pauling L, *Journal of the American Chemical Society*, **54**, n° 9 (1932) 3570–3582.
- Perdew J P, Burke S and Ernzerhof M, *Phys. Rev. Lett* **77** (1996) 3865.
- Psaltis D and Mok F, *Sci. Am.* **273** (1995) 70.
- Rahnamaye Aliabad H A and A Iftikhar, *Physica B* **407** (2012) 368.
- Ravichandran J, Siemons W, Scullin L, Mukerjee S, Huijben M, Moore J E, Majumdar A and Ramesh R, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 035101.
- Reshak A H, Auluck S, *Solid State Communications* **145** (2008) 571.
- Schilfgaard M van, Kotani K, and Faleev S V, *Phys Rev B* **74** (2006) 245125.
- Schmidt W G, Albrecht M, Wippermann S, Blankenburg S, Rauls E, Fuchs F, Rödl C, Furthmüller J and Hermann A, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 035106.
- Shelby R M, Hoffnagle J A, Burr G W, Jefferson C M, Bernal M P, Coufal H, Grygier R K, Günther H, Macfarlane R M and Sincerbox G T, *Opt. Lett.* **22** (1997) 1509.
- Shishkin M and Kresse G, *Phys Rev B* **75** (2007) 235102.
- Shishkin M, Marsman M and Kresse G, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 246403.
- Thierfelder C, Sanna S, Schindlmayr A and Schmidt W G, *Phys. Status Solidi C* **7**, (2010) 362 .
- Veithen M and Ghosez P, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 214302.
- Visscher L, *An introduction to Relativistic Quantum Chemistry* VU, (University Amsterdam, 2011).
- Weis R S, Gaylord T K, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **37** (1985) 191.
- Wie S and Krakauer H, *ibid.* **11** (1985) 1200.
- Yin M T and Cohen M L, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 5668.
- Yu P Y and Cardona M, *Fundamentals of semiconductors* (Ed. Springer, 2010), ISBN 978-3-642-00709-5.

PROPRIETES OPTIQUES DU NIOBATE DE LITHIUM

Dans ce chapitre nous étudions les propriétés optiques du niobate de lithium stœchiométrique (SLN) en utilisant, comme dans le chapitre précédent (chapitre III), la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Nous proposons ici une nouvelle approche, que nous avons appelé Procédure Scissor Inverse (ISP : *Inverse Scissor Procedure*), pour la détermination de l'énergie de gap rigide E_g du SLN. Dans cette procédure, nous ajustons la bande interdite de manière à cibler une valeur particulière de l'indice de réfraction, et non de manière à reproduire une valeur expérimentale de E_g basée sur le front d'absorption, ou sur les propriétés électriques intrinsèques, comme il est d'usage [[Laskowski \(2005\)](#); [Makinistian \(2007\)](#)]. Nous évaluons par la suite, les dispersions des indices de réfraction n_e et n_o dans l'intervalle d'énergie de photon de 0 à 3 eV. Nous calculerons également d'autres propriétés optiques dérivant de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, telles que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, la conductivité $\sigma(\omega)$ et le spectre $L(\omega)$ qui représente la fonction des pertes d'énergie d'électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS).

IV. 1. Introduction

Nous avons vu que les valeurs théoriques du gap du SLN obtenues par les méthodes ab initio usuelles (LDA, GGA) basées sur la DFT (3.1 à 3.6 eV, [Ching (1994); Inbar (1996); Veithen (2002); Li (2007); Nahm (2008); Schmidt (2008); Thierfelder (2010); Rahnamaye (2012)]) sont sensiblement inférieures à celles obtenues récemment par la méthode GW (5.3 eV [Schmidt, (2008)] puis 4.7 eV [Thierfelder (2010)]); En cela le SLN se situe dans la droite ligne de nombreux isolants, comme par exemples MnO, FeO et ZnO, pour lesquels des écarts similaires ont été constatés [Tran (2009) ; Koller (2011)]; La méthode mBJ [Tran (2009)] basée sur une version modifiée du potentiel d'échange corrélation de Becke et Johnson [Becke (2006)] que nous avons utilisée, en combinaison avec la méthode GGA (version PBE) [Perdew (1996)] (Voir chap. III), a fourni une valeur de gap de 4.2 eV, donc intermédiaire entre celles de la GGA brute (3.3 à 3.6 eV) et celles de la GW (4.7 et 5.3 eV).

Puisque la méthode GW est réputée mieux s'accorder avec l'expérience [Hamann (1979); Yin (1982); Heyd (2005)], la similitude entre les premières valeurs théoriques obtenues par LDA ou GGA et la valeur expérimentale du SLN (3.78 eV, [Dhar (1990)]) pourrait être purement fortuite.

Il y a donc lieu de discuter cette valeur expérimentale, qui fut déterminée par les auteurs à partir du seul spectre d'absorption, et prise comme unique référence dans la plupart des travaux théoriques postérieurs. Il conviendra aussi de comparer de manière plus complète la théorie et l'expérience en ce qui concerne l'ensemble des propriétés optiques du SLN : l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption, essentiellement dans les domaines IR, visible et proche UV. Pour cela, nous calculerons la fonction diélectrique complexe du SLN à partir de la structure de bandes théorique issue du calcul ab initio. Nous verrons que la méthode GGA brute ne permet pas de reproduire convenablement les lois de Sellmeier donnant la dispersion expérimentale des indices de réfraction. Nous proposons alors une méthode dite Procédure Scissor Inverse (ISP: *Inverse Scissor Procedure*), basée sur une approximation de bandes rigides, qui consiste à réajuster la valeur du gap sans modifier les dispersions électroniques ; puis en appliquant la méthode

directe du *scissor* (DSP: *Direct Scissor Procedure*), nous tenterons de reproduire les valeurs expérimentales des indices de réfraction et, si possible, les dispersions de Sellmeier jusqu'aux limites accessibles par l'expérience.

Enfin, nous reviendrons sur les spectres d'absorption théoriques et expérimentaux et nous discuterons leurs larges désaccords en termes d'énergies de quasi particules.

IV. 2. Détermination expérimentale du gap du SLN à partir du spectre d'absorption

Nous présentons dans la figure IV.1, les mesures expérimentales de Dhar et Mansingh [Dhar 1990] concernant le coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ (à température ambiante) pour un échantillon de niobate de lithium quasi stœchiométrique (NSLN) non réduit chimiquement.

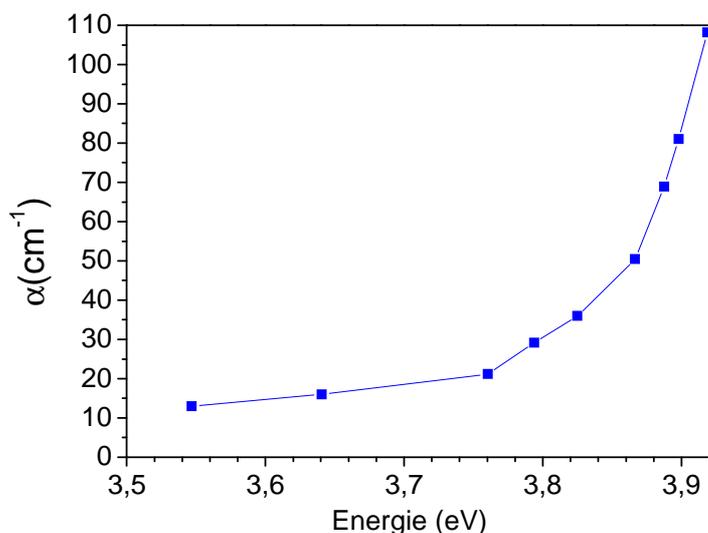


Figure IV.1. Spectre d'absorption α en fonction de l'énergie de photon du niobate de lithium quasi stœchiométrique (NSLN) à température ambiante, reproduit à partir des données de Dhar et Mansingh [Dhar 1990].

Il est souvent admis que la variation du coefficient d'absorption α avec l'énergie de photon $h\nu$, au-delà du gap E_g , suit une loi de type [Fox (2011)]:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^r \quad (\text{IV.1})$$

Où l'exposant r est égal à $1/2$ pour un gap direct ou 2 pour un gap indirect ; la constante A ,

qui dépend des densités d'état, est sans grand intérêt dans cette formule théorique approchée.

Dhar et Mansingh [Dhar 1990] ont utilisé cette formule en supposant le gap indirect ($r=2$) et ont donc tracé $\alpha^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (figure IV. 2(a)). Afin d'évaluer la validité de cette procédure, nous reportons en figure IV.2(b) des résultats de mesure d'absorption optique obtenus dans le germanium Ge (semi-conducteur à gap indirecte), par MacFarlane et Roberts [MacFarlane (1955)].

On voit clairement que l'équation (IV.1) est bien suivie par Ge (avec $r=2$) et que la régression linéaire sur $\alpha^{1/2}$ donne une valeur expérimentale très précise de E_g . On ne peut pas en dire autant pour le niobate de lithium : les valeurs de E_g déterminées par Dhar et Mansingh [Dhar 1990] résultent d'une extrapolation effectuée sur les 5 points expérimentaux de plus haute énergie, qui d'ailleurs ne sont pas très bien alignés, comme le montre la figure agrandie IV.3(a).

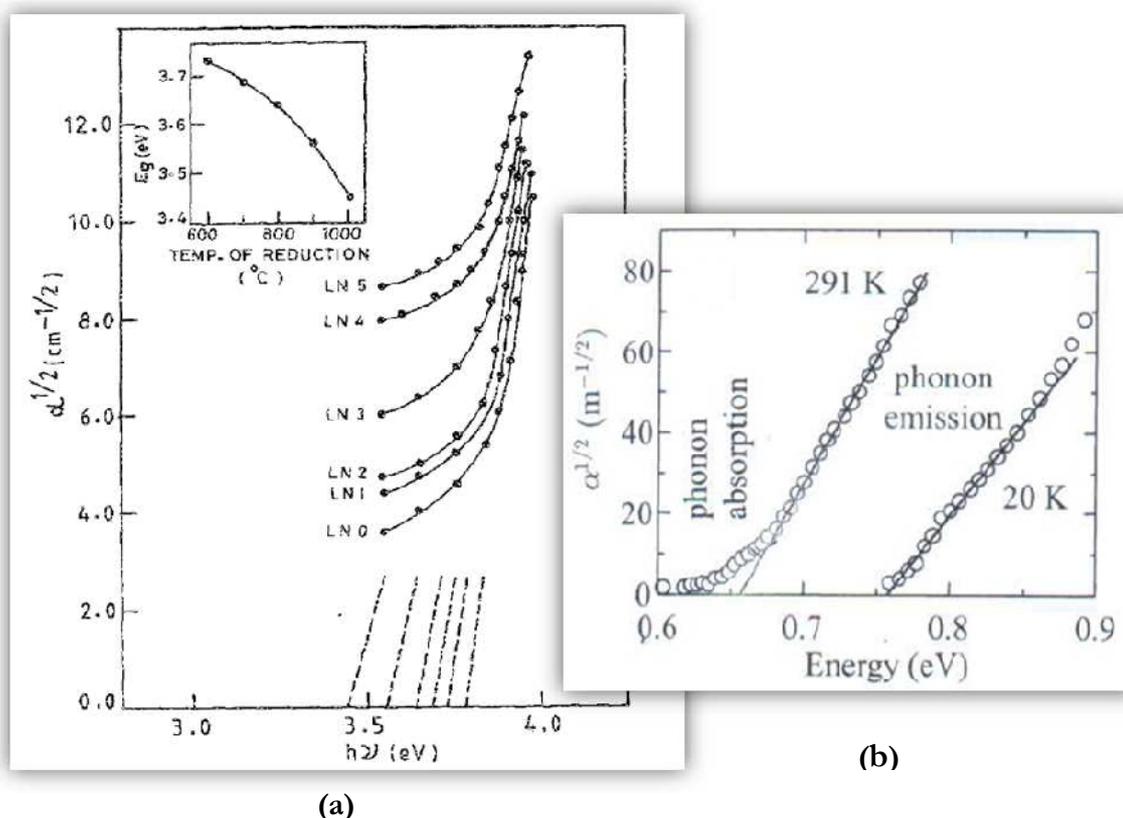


Figure IV.2. (a) Spectres d'absorption $\alpha^{1/2}$ en fonction de l'énergie de photon du niobate de lithium (isolant) [Dhar 1990]; les cristaux LN1, LN2, ...LN5 sont des CLN avec différentes concentration et le LN0 est un NSLN. (b) Pour comparaison, celui du germanium (semi-conducteur) [MacFarlane (1955)].

On constate aussi sur la figure IV. 2(a) que le coefficient d'absorption commence à augmenter bien avant le gap, ce qui est assez habituel, y compris dans des semi-conducteurs comme par exemple le germanium (voir figure IV. 2(b)). Cette absorption préliminaire pour $h\nu < E_g$, bien visible à température ambiante sur la figure IV. 2(b), est attribuable aux transitions assistées par phonons; elle se réduit habituellement à basse température, en faisant parfois apparaître des transitions excitoniques. Toutefois, dans le cas du SLN, elle est plus large et plus prononcée que dans les semi-conducteurs, ce qui affecte sensiblement la précision du gap déterminé par cette méthode. Il suffit par exemple de ne retenir sur la figure IV. 3(a) que les 4 derniers points expérimentaux qui sont bien alignés (au lieu de 5 retenus par Dhar et Mansingh) pour obtenir une valeur un peu différente du gap, 3.81 eV au lieu de 3.78 eV).

De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre III, la nature directe ou indirecte du gap du SLN est ambiguë, puisque la différence d'énergie électronique entre le minimum absolu et le centre de zone (point Γ) dans la bande de conduction n'excède pas 20 meV (voir section III.4.1), soit typiquement la valeur de kT à l'ambiante. Par conséquent, il ne serait pas moins pertinent de fixer r à $1/2$ plutôt qu'à 2 dans l'équation (IV.1) (c.-à-d. on considère le gap du SLN comme étant direct), et donc de tracer α^2 en fonction de $h\nu$, comme nous l'avons fait sur la figure IV.3(b):

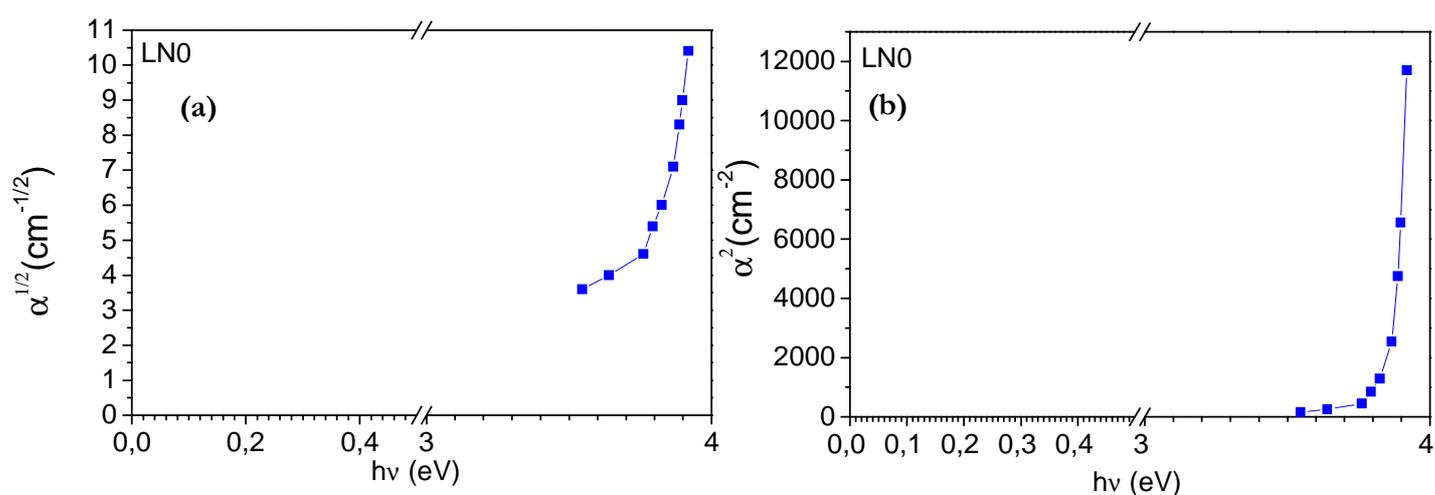


Figure IV.3. Spectres d'absorption en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ du NSLN (noté LNO), reproduit à partir des mesures de Dhar et Mansingh [Dhar 1990]. **(a)** pour $r=2$ (gap indirect) et **(b)** pour $r=1/2$ (gap direct)

On peut donc se demander donc si l'équation (IV.1) est fiable pour le SLN ; on devrait s'attendre plutôt à :

$$\alpha \approx A_1(h\nu - E_g)^{1/2} + A_2(h\nu - E_g)^2 \quad (\text{IV.2})$$

On voit sur la figure IV.3(b) que la courbe α^2 en fonction de $h\nu$ ne donne pas de résultat plus satisfaisant. La régression linéaire sur les 3 derniers points de la figure IV.3(b) n'est *ni meilleure ni pire* que celle effectuée par Dhar & Mansingh, mais on obtient une valeur d'extrapolation légèrement différente pour le gap (3.86 eV au lieu de 3.78 eV), et ceci ne résout pas le problème de l'absorption préliminaire pour $h\nu < E_g$.

Nous pouvons donc conclure que cette méthode de détermination du gap, basée sur le coefficient d'absorption et sur l'équation (IV.1), n'est pas très fiable pour le SLN. C'est la raison pour laquelle nous préférons dans la suite nous baser non pas sur le coefficient d'absorption mais sur l'indice de réfraction, lui aussi très sensible au gap, comme on le verra dans la section IV.4 de ce chapitre.

IV. 3. Considérations techniques de calcul

IV. 3. 1. Maillage

Nous avons maintenu les mêmes considérations techniques qu'au chapitre III (voir III.3), sauf pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin. En effet, le traitement des propriétés optiques nécessite un échantillonnage plus fin. Nous avons optés pour un maillage de $11 \times 11 \times 11$ suivant la procédure de Monkhorst-Pack [Monkhorst (1976)]. Ce maillage fournit 146 vecteurs K dans la zone de Brillouin irréductible (ZBI) pour le LiNbO_3 .

IV. 3. 2. Calcul de la fonction diélectrique et de l'indice de réfraction

L'absorption optique est souvent utilisée pour déterminer expérimentalement l'énergie du gap des semi-conducteurs et isolants. Ceci est effectué par une interpolation des données du spectre d'absorption en fonction de l'énergie des photons (équation IV.1). Par ailleurs, la DFT permet de calculer toutes les propriétés optiques, à savoir l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, qui se déduisent de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$. Cette dernière est elle-même déterminée à partir de

la densité conjointe d'états « Joint Density of States » (JDOS)¹.

Nous nous basons dans notre calcul sur l'expression générale du tenseur diélectrique complexe [Nilsson (1974); Ambrosch (2006)]. La partie imaginaire $\epsilon''(\omega)$ comprend toutes les transitions des états occupés (bande de valence) vers les états inoccupés (bande de conduction):

$$\epsilon''(\omega)_{\alpha\beta} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int \langle f | p_\alpha | i \rangle \langle i | p_\beta | f \rangle W_i (1 - W_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{IV.3})$$

Dans l'équation (IV.3), $\langle f | p_\alpha | i \rangle$ et $\langle i | p_\beta | f \rangle$ sont les éléments de la matrice dipolaire, f et i représentent l'état final et l'état initial respectivement, W_i (resp. W_f) est la fonction de distribution de Fermi centrée en E_i (resp. E_f).

La partie réelle $\epsilon'(\omega)$ est calculée à partir de $\epsilon''(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kronig [Fox (2011)], elle est exprimée sous la forme suivante :

$$\epsilon'(\omega)_{\alpha\alpha} = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon''(\omega')_{\alpha\alpha}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV.4})$$

D'où P représente la valeur principale de l'intégrale.

La partie réelle $n(\omega)_{\alpha\alpha}$ de l'indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\omega)_{\alpha\alpha}$ est exprimée comme une fonction de la fonction diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}(\omega)_{\alpha\alpha}$, par :

$$n(\omega)_{\alpha\alpha} = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)_{\alpha\alpha}| + \epsilon'(\omega)_{\alpha\alpha}}{2}} \quad (\text{IV.5})$$

IV. 4. Détermination théorique du gap du SLN : nouvelle approche proposée

Suite à la discussion évoquée dans la section IV.2, dans notre approche de détermination de l'énergie de gap du SLN, nous écartons la possibilité de se baser sur le front d'absorption. Nous préférons nous baser sur l'indice de réfraction c.-à-d. sur la partie réelle de la fonction diélectrique et non pas sur sa partie imaginaire (absorption).

¹ La fonction de la densité d'état (DOS) décrit la distribution des états dans des bandes, tandis que la densité conjointe des états (JDOS) tient compte du fait que les deux états électroniques (initial et final) se trouvent dans des bandes continues [Fox (2011)].

Nous utilisons pour cela, l'opérateur « scissor » tel qu'il est implémenté dans le code Wien2k [Code Blaha], mais au lieu de raffiner l'énergie de gap pour déterminer les propriétés optiques, comme d'habitude, nous procédons à une démarche « inverse », c.-à-d. nous affinons les propriétés optiques pour déterminer l'énergie de gap. Nous utilisons pour cela l'équation de Sellmeier [Schlarb (1993)] pour évaluer la valeur de l'indice de réfraction à basse température.

IV. 4. 1. Principe de l'opérateur « scissor »

Afin de corriger la sous estimation de la valeur de l'énergie du gap produite par la DFT [Hamann (1979); Yin (1982); Heyd (2005)], une correction empirique dite opérateur « scissor » [Nastos (2005)] est souvent utilisée [Wey (1984); Albanesi (1994)]. En particulier, elle a été utilisée pour ajuster les transitions inter-bandes optiques dans les semi-conducteurs [Laskowski (2005); Makinistian (2007)]. L'opérateur « scissor » consiste à translater les bandes en énergie de manière à les ajuster sur l'énergie de gap expérimentale, en gardant leurs dispersions inchangées [Lanoo (1984)]. Autrement dit, il consiste à modifier l'Hamiltonien de Khon-Sham en ajoutant un terme qui déplace d'une façon rigide la bande de conduction vers les énergies supérieures. L'opérateur « scissor » \hat{S} est donc décrit comme suit [Nastos (2005)]:

$$\hat{S} = \hbar\bar{\omega} \sum_n \int d^3k (1 - f_n) |nk\rangle \langle nk| \quad (\text{IV.6})$$

Dans l'équation (IV.6), $\hbar\bar{\omega}$ est l'énergie de correction à appliquer que nous notons ΔE_{ss} pour la suite, f_n est un facteur d'occupation indépendant de k et qui égal à 1 pour les états occupés et à 0 pour les états inoccupés, $|nk\rangle$ est le ket de la représentation en coordonnées $\Psi_{nk}(r) = \langle r|nk\rangle$.

L'Hamiltonien total avec la correction « scissor » est donc:

$$H^S \left(r, \frac{\hbar}{i} \nabla \right) = H^{GGA} \left(r, \frac{\hbar}{i} \nabla \right) + S \left(r, \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \quad (\text{IV.7})$$

Les états propres de $H^S \left(r, \frac{\hbar}{i} \nabla \right)$ et $H^{GGA} \left(r, \frac{\hbar}{i} \nabla \right)$ sont identiques, mais les valeurs propres sont différentes:

$$H^{GGA}\left(r, \frac{\hbar}{i}\nabla\right)\Psi_{nk}(r) = \hbar\omega_{nk}^{GGA}\Psi_{nk}(r) \quad (\text{IV.8})$$

$$H^S\left(r, \frac{\hbar}{i}\nabla\right)\Psi_{nk}(r) = \hbar\omega_{nk}^S\Psi_{nk}(r) \quad (\text{IV.9})$$

Avec:

$$\hbar\omega_{nk}^S = \hbar\omega_{nk}^{GGA} + (1 - f_n)\hbar\bar{\omega} \quad (\text{IV.10})$$

IV. 4. 2. Application de la Procédure Scissor Inverse ISP

Nous utilisons ici plutôt une méthode *inverse*, que nous appelons procédure scissor inverse (ISP: *inverse scissor procedure*). Nous ciblons l'indice de réfraction à basses fréquences, et nous cherchons la bonne correction du gap qui reproduit cette valeur d'indice.

Afin de corriger l'énergie de gap du niobate de lithium stœchiométrique (SLN), nous évaluons donc l'indice de réfraction extraordinaire $n_e(\omega = 0)$ pour différents shifts « scissor » $\Delta E = \hbar\bar{\omega}$ en utilisant l'équation IV.4, jusqu'à l'obtention de la valeur 2.12 qui est celle de l'indice de réfraction extraordinaire déduit de l'équation de Sellmeier [Schlarb (1993)] à $\omega = 0$, $T = 0$ K.

Finalement, la valeur ΔE ainsi obtenue est de 1.4 eV, ce qui représente une correction d'environ 40% par rapport à la valeur initiale de l'énergie de gap obtenue par GGA (3.48 eV). Ainsi nous obtenons une énergie de gap corrigée de 4.90 eV, qui est en bon accord avec la valeur la plus récente obtenue par GW, 4.71 eV [Thierfelder (2010)].

IV. 4. 3. Discussion

Notre résultat (4.90 eV), confirme donc la suggestion de Thierfelder et al. [Thierfelder (2010)]: l'énergie de gap rigide du SLN serait supérieure d'environ 1 eV par rapport à la valeur dite « expérimentale » 3.78 eV [Dhar (1990)]. Cette grande différence n'a jamais été clairement discutée. Il a été constaté que pour plusieurs matériaux, les calculs GW surestiment l'énergie de gap par rapport aux résultats expérimentaux [Xu (2012); Yuan (2006); Tran (2009)], contrairement aux calculs DFT, qui la sous-estiment.

Il convient de souligner qu'aucune des études théoriques précitées, basées sur la DFT ou la GW, ne prend en compte de couplage électron-phonon.

Dans les cristaux polaires, le couplage électron-phonon est souvent fort et ceci peut provoquer une réduction significative de l'énergie de gap si on la compare à celle du cristal rigide obtenue par l'approximation GW. Dans le cas du LN, nous savons que ce couplage électron-phonon est suffisamment fort pour que les électrons libres s'auto-piègent dans leurs propres puits de potentiel en formant de petits polarons libres. L'énergie de stabilisation de ces derniers est estimée, d'après Schirmer, à 0.55 eV [Schirmer (2009)]. La première résonance d'absorption bande à bande est donc attendue à une énergie plus basse que l'énergie du gap rigide. Pour cela, dans le cas du LN, où pour n'importe quel matériau polaire caractérisé par un fort couplage électron-phonon, le choix de prendre le coefficient d'absorption comme référence pour déterminer l'énergie de gap ne constitue probablement pas le meilleur choix. C'est la raison pour laquelle nous avons choisie l'indice de réfraction comme cible dans notre procédure de correction de l'énergie de gap.

IV. 5. Calcul des dispersions et validation de notre approche

Pour le calcul des propriétés optiques du LN stœchiométrique, nous nous basons sur les deux expressions (IV.3) et (IV.4) des parties réelle et imaginaire du tenseur diélectrique complexe. Nous appliquons, à ce niveau, l'opérateur « scissor », comme il est souvent utilisé (méthode « *directe* »), pour calculer les dispersions de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ et ses dérivés (indice de réfraction, coefficient d'extinction, coefficient d'absorption, réflectivité, conductivité, ...) pour différentes valeurs de la correction ΔE_{ss} (shifts du « scissor »): celle qui ramènerait l'énergie de gap à la valeur de 4.71 eV obtenue par l'approximation GW, celles qui la ramènerait à la valeur expérimentale de 3.78 eV, et finalement celle qui la ramènerait à la valeur dite « ISP » 4.90 eV.

IV. 5. 1. Fonction diélectrique

La partie réelle $\epsilon'(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon''(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ calculées sont représentées dans la figure IV.4, nous les avons calculées en utilisant

l'approximation GGA-PBE paramétrée par Perdew et al. [Perdew (1996)] (courbes rouges) et afin de réévaluer leurs caractéristiques (valeurs statiques et pics), notamment selon la correction de l'énergie de gap que nous proposons (4.9 eV) pour le SLN, nous avons utilisé l'opérateur « scissor » pour recalculer les dispersions $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$ (courbes en noir). Nous avons aussi calculé les dispersions correspondant à une correction par rapport à la valeur d'énergie de gap 3.78 eV [Dhar (1990)] dite « expérimentale » (courbes représentées en points) et celles obtenues par la correction GW: 4.71 eV [Thierfelder (2010)] (représentées en pointillés).

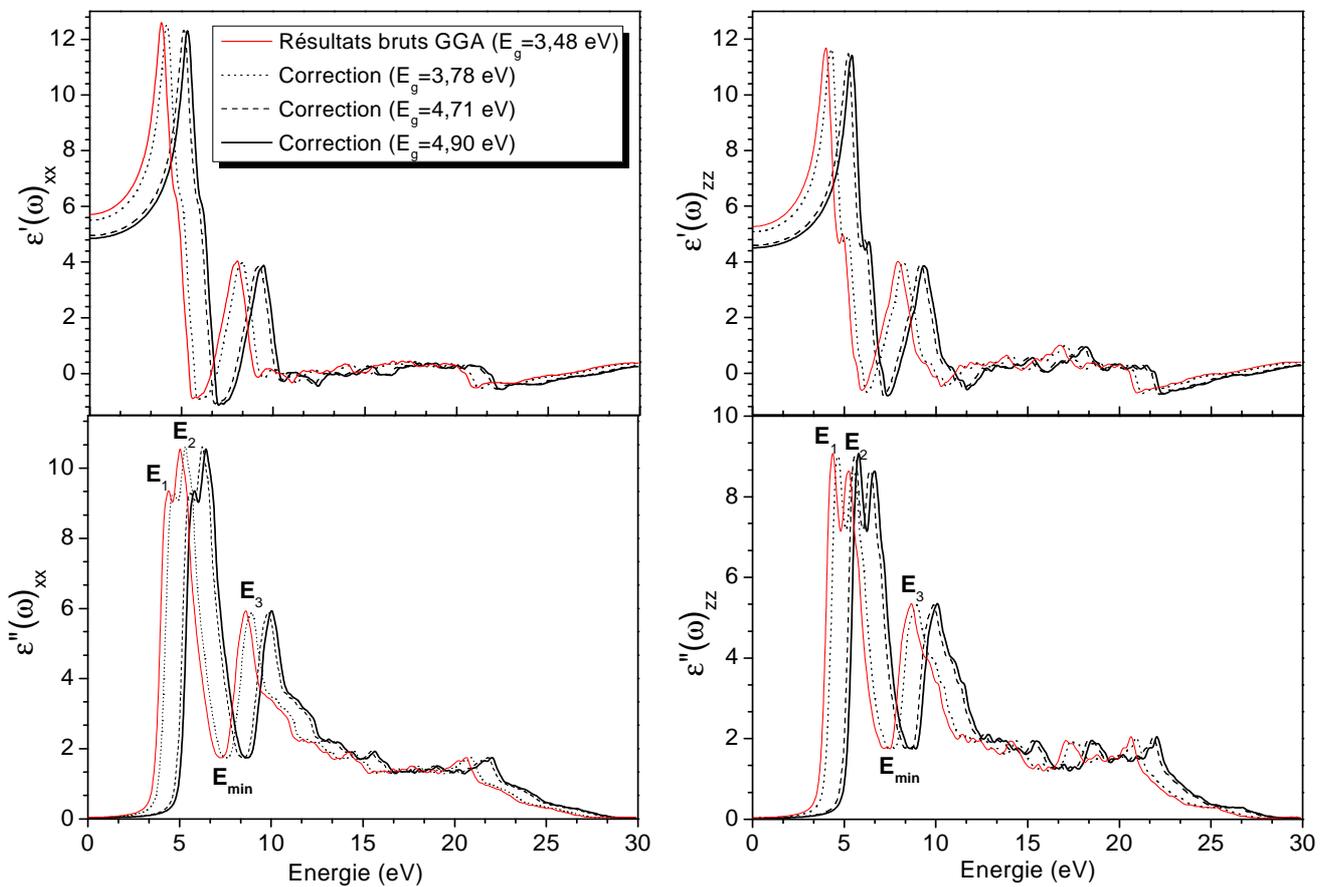


Figure IV.4. Partie réelle $\epsilon'(\omega)$ et partie imaginaire $\epsilon''(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ du SLN, dans les polarisations xx (à gauche) et zz (à droite). Les courbes en continu (rouges) représentent les résultats bruts de la GGA (3.48 eV). Les courbes en points sont les résultats obtenus par la correction « scissor » en ajustant l'énergie de gap par rapport à la valeur expérimentale (3.78 eV) et les courbes en pointillés par rapport à l'énergie de gap obtenue par GW (4.71 eV). Les courbes épaisses (noir) sont les résultats correspondant à notre énergie de gap (4.9 eV) reproduisant la valeur de l'indice de réfraction extraordinaire à basse fréquence.

Puisque la correction « scissor » n'est qu'un shift rigide des dispersions vers les plus hautes énergies, celle-ci se traduit par une simple translation horizontale du spectre de la partie imaginaire $\epsilon''(\omega)$. Son effet sur le spectre de la partie réelle $\epsilon'(\omega)$ ne se résume pas à un simple déplacement ; elle induit aussi une diminution très significative de ϵ basse fréquence ($\omega = 0$), et donc de l'indice de réfraction dans les domaines IR et visible.

Nous avons calculé les transitions inter-bandes des bandes de valence $O-2p$ vers les bandes de conduction $Nb-4d$ afin de les comparer à d'autres valeurs théoriques [Ching (1994)]. Ces transitions correspondent aux maxima de $\epsilon''(\omega)$ et sont notées E_1 , E_2 et E_3 . Elles sont, aussi illustrées dans la figure IV.4. La première résonance E_1 est liée à l'énergie de gap rigide E_g ; elle lui est toutefois supérieure car elle correspond plus précisément à la différence d'énergie entre les maxima de densité d'états les plus proches des limites de bande. L'énergie de résonance E_1 est en principe celle qui conditionne la dispersion de la partie réelle $\epsilon'(\omega)$ dans le domaine visible et donc les lois de Sellmeier des indices de réfraction (voir la section suivante IV.5.2).

Les valeurs brutes et corrigées de la permittivité diélectrique statique $\epsilon'(\omega = 0)$ (donnée dans les directions xx et zz et la permittivité moyenne²) sont compilées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Permittivités diélectriques statiques $\epsilon'_{xx}(\omega = 0)$ et $\epsilon'_{zz}(\omega = 0)$. Les énergies de gap correspondantes sont aussi mentionnées, ainsi que la permittivité moyenne $\epsilon'(\omega = 0)$.

	Nos résultats				Résultats théoriques précédents		
	sans correction	Avec correction "scissor"			LDA	LDA corrigée	GGA
E_g	3.487	3.78 ^a	4.71 ^b	4.90	2.62 ^c	3.56 ^c	3.32 ^d
$\epsilon'_{xx}(\omega = 0)$	5.42	5.50	4.95	4.85	-	-	5.91 ^d
$\epsilon'_{zz}(\omega = 0)$	5.27	5.08	4.59	4.50	-	-	5.63 ^d
$\epsilon'(\omega = 0)$	5.37	5.35	4.82	4.73	6.57 ^c	4.91 ^c	-

^a Expérience, Ref. [Dhar (1990)]

^b Résultats GW, Ref. [Thierfelder (2010)]

^c Référence [Ching (1994)]

^d Référence [Rahnamaye (2012)].

² La permittivité moyenne est déduite à partir de l'impermittivité moyenne : $\frac{1}{\bar{\epsilon}} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{\epsilon_{xx}} + \frac{1}{\epsilon_{zz}} \right)$

Les énergies de résonance E_1 , E_2 et E_3 sont données dans le tableau IV.2. Comme il a été expliqué dans la référence [Ching (1994)], l'énergie E_{min} (entre E_2 et E_3) reflète le premier gap apparent au dessus de la bande de conduction Nb-4d. Il est estimé à 1.7 eV (obtenue par l'approximation GGA).

Tableau IV.2. Energies de résonance E_1 , E_2 et E_3 (maxima de ϵ'') correspondant aux transitions interbandes, et énergie E_{min} (minimum de ϵ'' situé entre E_2 et E_3) données dans les directions xx et zz (en eV).

		Nos resultants				Autres résultats théoriques	
		Sans correction	Avec correction			LDA corrigée (valeurs moyennes)	
		E_g	3.487	3.78 ^a	4.71 ^b	4.90	3.56 ^c
Polarization xx	E_1	4.39	4.67	5.59	5.80	5.4 ^c	
	E_2	5.02	5.32	6.24	6.43	-	
	E_{min}	7.22	7.60	8.53	8.63	7.9 ^c	
	E_3	8.61	8.91	9.84	10.03	9.0 ^c	
Polarization zz	E_1	4.37	4.67	5.56	5.78	5.4 ^c	
	E_2	5.24	5.48	6.41	6.65	-	
	E_{min}	7.47	7.77	8.70	8.58	7.9 ^c	
	E_3	8.67	8.94	9.86	10.08	9.0 ^c	

^a Expérience, Ref. [Dhar (1990)]

^b Résultats GW, Ref. [Thierfelder (2010)]

^c Référence [Ching (1994)]

IV. 5. 2. Dispersions d'indices de réfraction

L'indice de réfraction complexe peut être écrit sous la forme suivante:

$$\tilde{n}(\omega)_{\alpha\alpha} = n(\omega)_{\alpha\alpha} - ik(\omega)_{\alpha\alpha} \quad (\text{IV.11})$$

Avec:

$$n(\omega)_{\alpha\alpha} = \left(\frac{|\mathcal{E}(\omega)_{\alpha\alpha}| + \mathcal{E}'(\omega)_{\alpha\alpha}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.12})$$

et :

$$k(\omega)_{\alpha\alpha} = \left(\frac{|\mathcal{E}(\omega)_{\alpha\alpha}| - \mathcal{E}'(\omega)_{\alpha\alpha}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.13})$$

$k(\omega)_{\alpha\alpha}$ est appelé indice d'extinction.

Nous rappelons que ces deux expressions (IV.12) et (IV.13) sont déduites directement de la fonction diélectrique en utilisant l'expression suivante:

$$(\tilde{n}(\omega)_{\alpha\alpha})^2 = \varepsilon'(\omega)_{\alpha\alpha} - i\varepsilon''(\omega)_{\alpha\alpha} \quad (\text{IV.14})$$

La figure IV.5 illustre les dispersions des indices de réfraction (ordinaire n_o ($\alpha\alpha=xx$) et extraordinaire n_e ($\alpha\alpha=zz$)) et des coefficients d'extinction k_o et k_e que nous avons obtenues en utilisant les expressions (IV.12) et (IV.13). Nous avons calculé ces dispersions pour différents shifts « scissor » comme nous l'avons fait pour le calcul des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

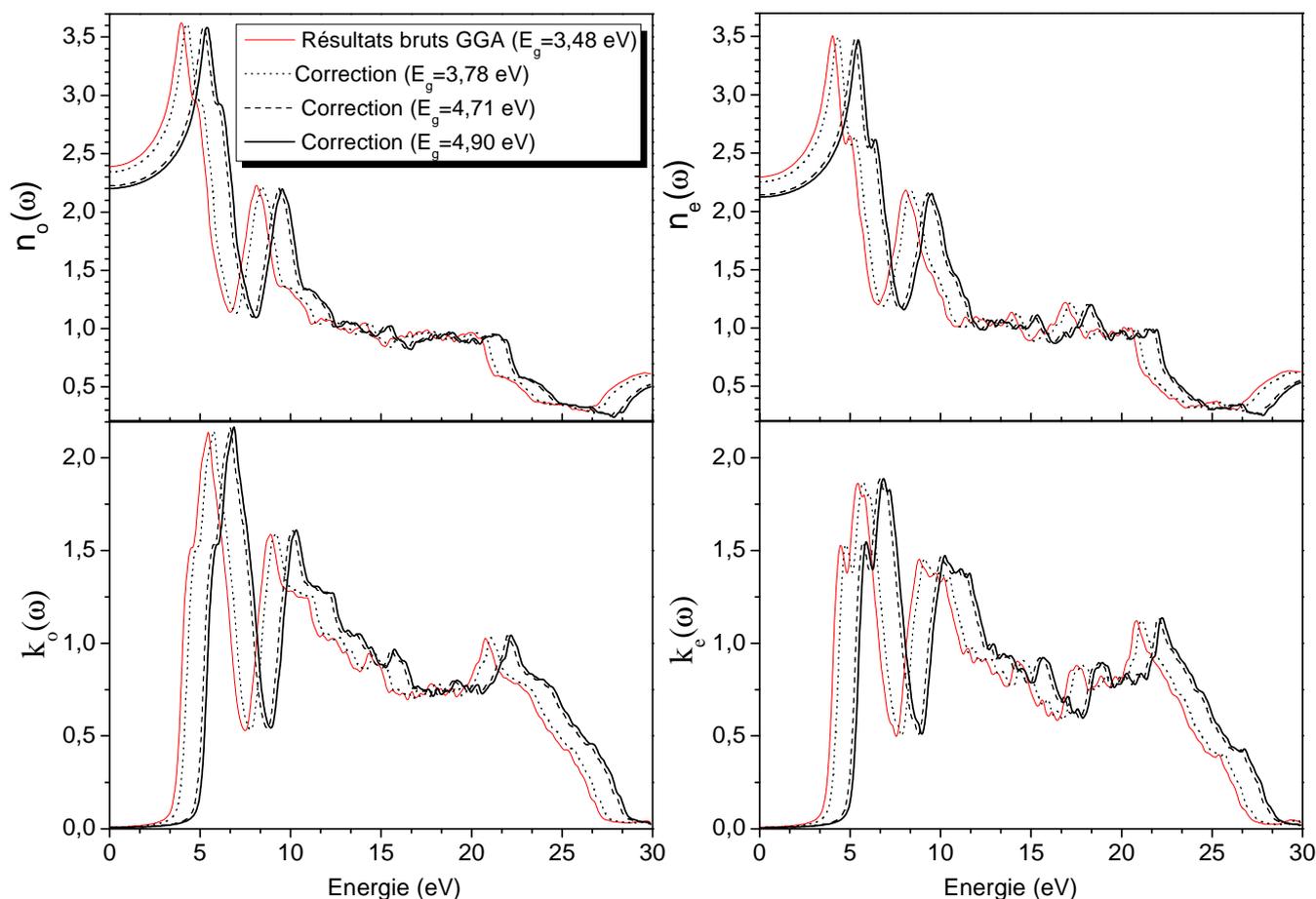


Figure IV.5. Dispersions des indices de réfraction $n(\omega)$ et des coefficients d'extinction $k(\omega)$ du SLN. Les courbes en continu (rouges) représentent les résultats bruts de la GGA (3.48 eV). Les courbes en points, en pointillés et en continu (épaisses et noir) représentent les corrections « scissor » ajustées sur la valeur expérimentale du gap (3.78 eV), sur sa valeur théorique obtenue par GW (4.71 eV) et sur la valeur corrigée (4.9 eV) respectivement.

Nous regroupons les valeurs d'indices de réfraction extraordinaire n_e et ordinaire n_o (à $\omega=0$) calculées dans le tableau IV.3 afin de les comparer à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Tableau IV.3. Comparaison entre les valeurs d'indices de réfraction que nous avons calculées à basse fréquence et d'autres résultats, expérimentaux et théoriques.

	Nos résultats				Expérience	Théorie
	sans correction	Avec correction "scissor"				GGA
E_g	3.487	3.78 ^a	4.71 ^b	4.90	3.78 ^a	3.32 ^f
n_o	2.39	2.34	2.22	2.20	2.21 ^c , 2.23 ^d	2.43 ^f
n_e	2.29	2.25	2.14	2.12	2.12 ^c , 2.15 ^d , 2.14 ^e	2.37 ^f

^a Valeur expérimentale obtenue à partir du coefficient d'absorption, réf. [Dhar (1990)]

^b Résultats GW, réf. [Thierfelder (2010)]

^c Valeurs déduites de l'équation de Sellmeier en utilisant les paramètres de la réf. [Shlarb (1993)] (elles ont été calculées à T=0 K et $\omega=0$ pour un SLN)

^d Valeurs obtenues à $\lambda=1064$ nm à température ambiante pour un NSLN, réf. [Jundt (1990)]

^e Valeur obtenue à $\lambda=1200$ nm et à T=24.5° pour un LN de composition 49.9 mol% Li₂O, réf. [Shlarb (1993)]

^f Référence [Rahnamaye (2012)]

Il est maintenant nécessaire de vérifier si l'ensemble des dispersions d'indices de réfraction calculées avec différentes corrections des énergies de la bande interdite peut reproduire les dispersions expérimentales. Afin de les comparer aux résultats expérimentaux, nous rapportons dans la figure IV.6, les dispersions correspondant au calcul GGA (3.48 eV), à la correction par rapport à l'énergie de gap obtenue par GW (4.71 eV) et à la correction par rapport à l'énergie de gap (4.9 eV) que nous proposons pour le LN stœchiométrique (dans la section précédente, section IV.4.2).

Puisque les dispersions calculées comprennent seulement les contributions électroniques, elles doivent être comparées à celles déduites des termes électroniques de l'équation de Sellmeier générale donnée dans la chapitre I, section I.7.2 [Schlarb (1993)] :

$$n_i^2(\omega) = \frac{A_i}{1 - (\omega/\omega_i)^2} + A_{UV} \quad (\text{IV.15})$$

La notation i revient aux deux représentations suivantes : $i=o$ (pour l'indice de réfraction ordinaire) ou e (pour l'indice de réfraction extraordinaire). Le terme IR apparaissant dans l'équation complète de Schlarb et Betzler [Schlarb (1993)] a été supprimé dans l'équation (IV.15) puisque ce terme est dû aux contributions des phonons qui ne sont pas prises en compte dans les calculs DFT. Les paramètres de l'équation (IV.15) déduits à $T=0K$ de la référence [Schlarb (1993)] sont les suivants : $A_o=2.11$, $A_e=1.96$, $\hbar\omega_o=5.56$ eV, $\hbar\omega_e=5.68$ eV et $A_{UV} = 2.6613$ (contributions des plasmons). Ces paramètres ont été obtenus par un ajustement, par la méthode des moindres carrés, des données expérimentales mesurés dans l'intervalle de longueur d'onde allant de 400 à 1200 nm (1-3 eV) ; et puisque les contributions électroniques dans les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire sont presque constantes au dessous de 1eV, nous pouvons considérer que la comparaison entre les dispersions calculées et celles de Sellmeier est justifiée dans l'intervalle d'énergie de photon de 0 à 3 eV. Les résultats expérimentaux de Jundt et al.³ [Jundt (1990)] sont aussi repportés dans la figure IV.6.

Pour l'indice extraordinaire n_e , (figure IV.6.a) un bon accord entre l'expérience et la théorie est obtenu en utilisant notre énergie de gap corrigée (4.9 eV) ; ceci n'est pas surprenant puisque cette dernière valeur a été obtenue en ciblant la valeur de l'indice extraordinaire à basse fréquence (2.12 eV) (voir tableau IV.3). On peut noter que la dispersion calculée $n_e(\omega)$ concorde bien avec l'équation de Sellmeier jusqu'à 3.2 eV.

Pour l'indice ordinaire n_o (figure IV.6.b), l'accord est plutôt meilleur avec la correction par rapport à l'énergie de gap obtenu par GW (4.7 eV). Pour cette raison, nous pouvons conclure que la valeur d'énergie de gap rigide du niobate de lithium stœchiométrique à 0K est probablement (4.8 ± 0.1) eV.

Il est difficile de dire si les petits désaccords observés dans la gamme des UV proche (en particulier sur n_o) sont dues à l'approximation inhérente à la méthode de correction scissor-GGA ou au fait que le domaine de validité de l'équation de Sellmeier expérimentale est limité à 3 eV [Schlarb (1993)].

³ Les mesures des indices de réfraction on été obtenues, à température ambiante, par la technique de déviation de prisme en utilisant un cristal de niobate de lithium quasi stœchiométrique [Jundt (1990)].

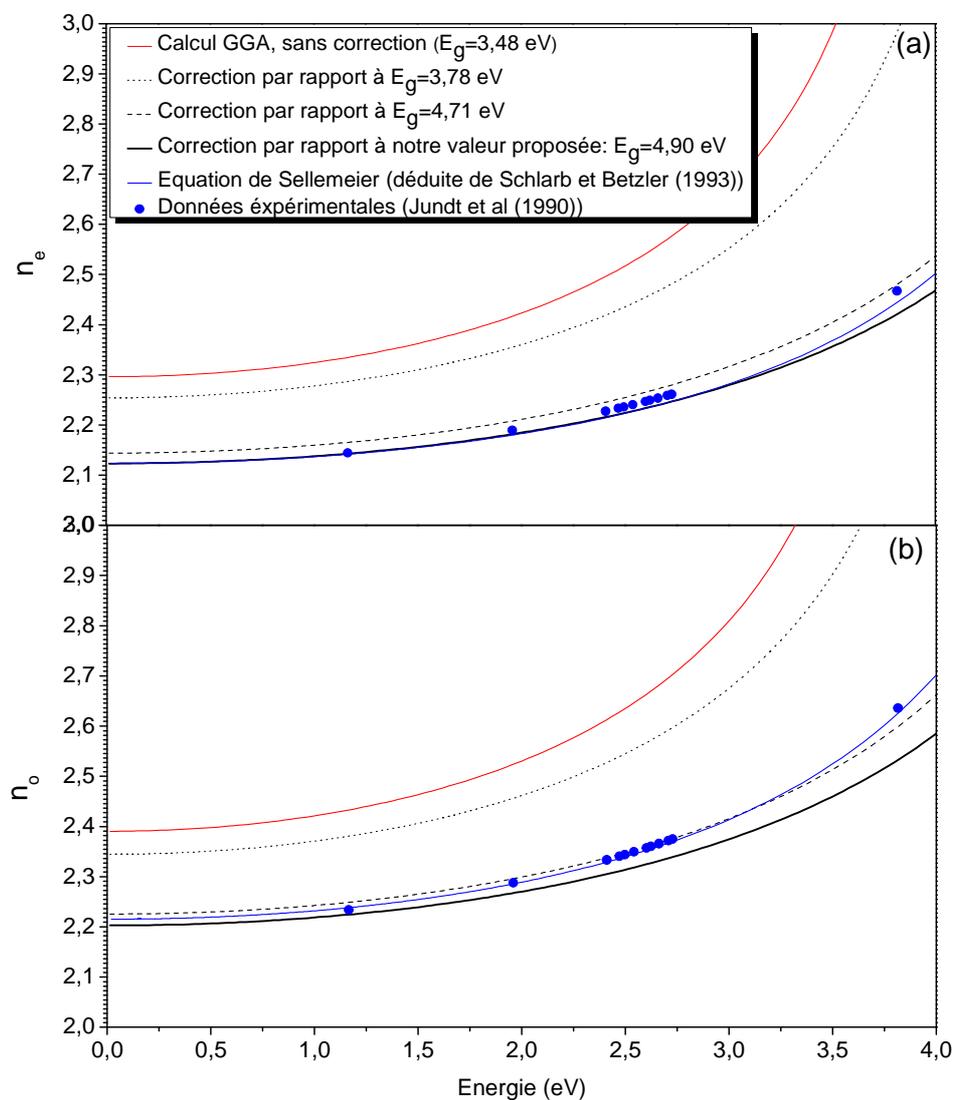


Figure IV.6. Dispersions des indices de réfraction **(a)** extraordinaire n_e et **(b)** ordinaire n_o . Les dispersions théoriques calculées avec diverses valeurs de gap (3.48, 4.71 et 4.9 eV) sont à comparer aux dispersions expérimentales corrigées (le terme IR de l'équation de Sellmeier de Schlarb et Betzler [Schlarb (1993)] a été supprimé). Les points expérimentaux sont ceux de Jundt et al [Jundt (1990)].

En traduisant enfin les longueurs d'onde de résonance $\lambda_{0,o}$ et $\lambda_{0,e}$, de l'équation générale de Shlarb et Betzler [Schlarb (1993)], en énergies de résonance, par $E = hc/\lambda$, nous obtenons $E_{0,o} = 5.56$ eV et $E_{0,e} = 5.68$ eV.

Nous remarquons que les deux énergies de résonance du SLN, sont sensiblement

supérieures à toutes les énergies de gap proposées (Tableau III.3 du chapitre III). Ceci n'est pas surprenant, dans la mesure où l'énergie de résonance doit correspondre non à l'énergie de gap, mais plutôt à la différence d'énergie entre les deux maxima de densité d'états les plus proches dans la bande de valence et la bande de conduction. Nous déterminons cette différence à travers la figure IV.7 montrant un zoom de la densité d'état totale (correspondant à l'énergie de gap 4.9 eV déterminée dans la section IV.4.2), limité au sommet de la BV et au bas de la BC. Ainsi, nous obtenons 5.50 eV, valeur très comparable à $E_{0,o} = 5.56$ eV et $E_{0,c} = 5.68$ eV.

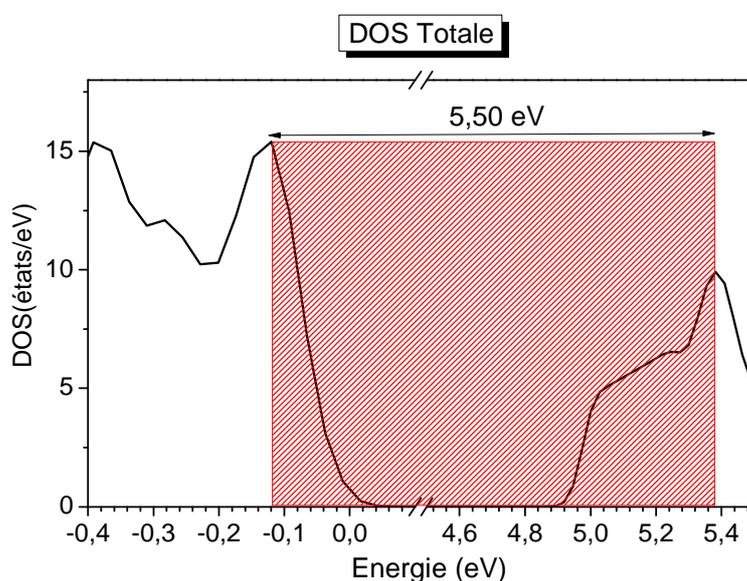


Figure IV.7. Zoom sur la densité d'états totale du SLN montrant les 2 maxima de la BC et BV.

IV. 5. 3. Spectre d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ peut être déduit de l'indice d'extinction $k(\omega)$ donné par l'équation IV.13 :

$$\alpha_i(\omega) = \frac{2\omega}{c} k_i(\omega) \quad (\text{avec } i=o \text{ ou } e) \quad (\text{IV.16})$$

La figure IV.8 montre la variation du coefficient d'absorption ordinaire α_o et extraordinaire α_e en fonction de l'énergie des photons au voisinage du front d'absorption. Les courbes correspondent aux résultats obtenus par l'approximation GGA et les trois

corrections à base du « scissor ». Les corrections produisent un décalage vers les énergies supérieures.

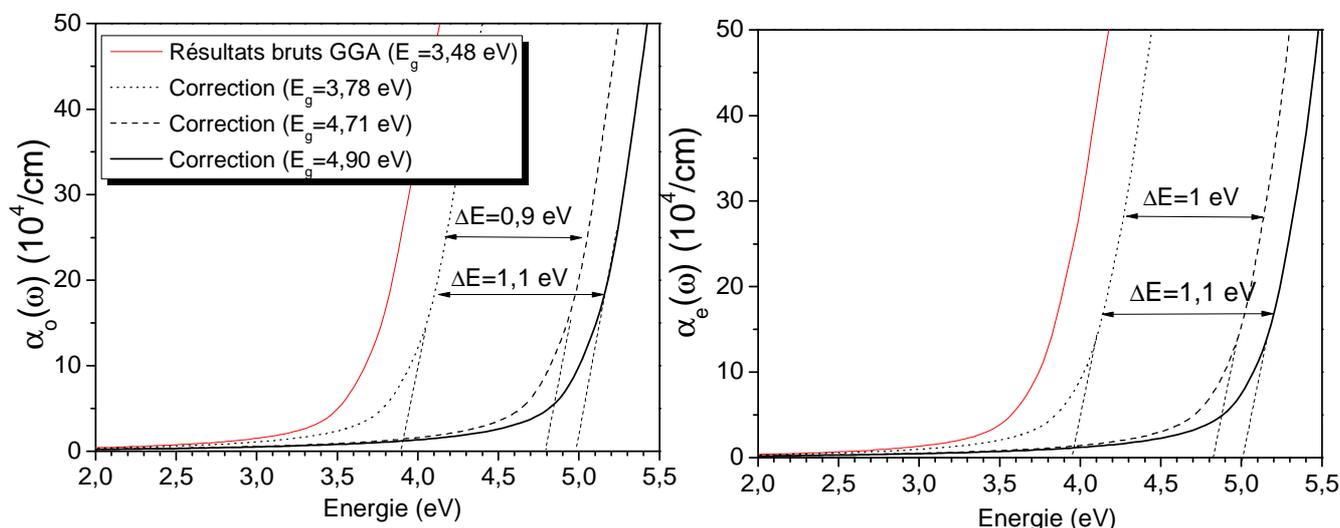


Figure IV.8. Spectres d'absorption $\alpha(\omega)$ du SLN pour les polarisations ordinaire (à gauche) et extraordinaire (à droite). Les courbes en continu (rouges) représentent les résultats bruts de la GGA (3.48 eV). Les courbes en points, en pointillés et en continu (épaisses et noir) représentent les corrections « scissor » ajustées sur la valeur expérimentale du gap (3.78 eV), sur sa valeur théorique obtenue par GW (4.71 eV) et sur la valeur corrigée (4.9 eV) respectivement.

Le shift ΔE entre le spectre d'absorption théorique et le spectre expérimental [Dhar (1990)] (figure IV.8) est d'environ 1eV. Nous discutons l'origine de cette différence dans la section discussion suivante.

IV. 5. 4. Discussion

On constate qu'au travers des méthodes de calcul utilisées dans ce travail, toutes basées sur des raffinements de la méthode GGA, avec application ou non de la procédure *Scissor*, il s'avère impossible de trouver une valeur du gap du SLN qui permette de reproduire toutes les propriétés optiques accessibles à l'expérience, c'est-à-dire à la fois la dispersion des indices de réfraction et celle du coefficient d'absorption.

Au travers de la procédure adoptée dans ce chapitre (méthode GGA + *Scissor*), la valeur de gap qui reproduit le mieux la dispersion des indices est 4.9 eV, voisine de celle obtenue indépendamment par la méthode GW (4.7 eV, [Thierfelder (2010)]), méthode ab initio

plus lourde mais réputée plus fiable pour les isolants que les méthodes brutes basées sur la DFT.

On est donc tenté de conclure que les valeurs théoriques obtenues par ces méthodes brutes, toutes inférieures ou égales à 3.6 eV, sont largement sous-estimées, et que leur accord apparent avec la valeur expérimentale (3.78 eV) était purement fortuit.

Au début de ce chapitre, nous avons émis des doutes sur la fiabilité de cette valeur expérimentale, compte tenu de la procédure d'extrapolation employée. Une valeur de 3.81 ou 3.86 eV serait tout aussi acceptable (voir section IV.2). Il n'en demeure pas moins que le spectre d'absorption expérimental du SLN fournit manifestement une valeur apparente du gap sensiblement inférieure aux valeurs théoriques obtenues par la méthode GW ou par notre procédure *Scissor* inverse.

Cette différence peut s'expliquer par le fait que la partie imaginaire de la fonction diélectrique, telle que calculée par l'équation (IV.3), fait intervenir les bandes électroniques du cristal rigide, sans couplage électron phonon. L'énergie de gap correspondante est l'énergie nécessaire pour créer une paire électron – trou libre et entièrement dissociée. Par libre, nous entendons que les deux porteurs occupent chacun un état de Bloch délocalisé et n'interagissent pas avec le réseau ionique.

Or, il est connu que les porteurs du LN interagissent fortement avec le réseau et se localisent pour former des petits polarons : dans le CLN, les électrons se piègent sur les antisites niobium pour former des polarons liés Nb_{Li}^{4+} , caractérisés par leur large bande d'absorption centrée à 1.7 eV [Donnerberg (1989)], tandis que dans le SLN, dépourvu d'antisites, ils s'auto-piègent sur les sites Nb pour former des polarons libres, dont la bande d'absorption est située plus loin dans l'IR, vers 1.1 eV [Schirmer (2009)]. En revanche, il est généralement admis que les trous dans les oxydes ne peuvent pas se stabiliser en polarons libres en raison du fait que la bande de valence, construite sur les orbitales 2p de l'oxygène (voir chapitre III, section III.5), serait trop large ; ainsi les trous du LN ne pourraient former que des polarons liés, ce qui nécessite la présence de lacunes de lithium V_{Li} (cas du CLN) ; à défaut, dans le SLN, les trous resteraient délocalisés.

Il s'ensuit que la paire excitonique la plus stable qu'on puisse imaginer dans le SLN, dépourvu de lacunes V_{Li} et d'antisites Nb_{Li} , serait constituée d'un trou libre orbitant

autour d'un petit polaron électronique libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$.

Nous pensons que la différence d'environ 1 eV constatée entre la valeur théorique du gap rigide du SLN et la valeur expérimentale déduite du coefficient d'absorption correspond à l'énergie de cette paire excitonique, c'est-à-dire l'énergie de stabilisation du polaron libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ augmentée de l'énergie de liaison de l'exciton proprement dit (le trou orbitant autour du polaron).

Il est important de souligner que la formation des polarons électroniques, libres ou liés, est extrêmement rapide dans le LN: elle s'opère en un temps certainement inférieur à 200 fs, comme en témoignent les expériences d'absorption photo-induite en régime femtoseconde [Berben (2000); Herth (2005)] et probablement même inférieur à 80 fs,⁴ ce qui signifierait que le transfert de l'électron d'un état profond (Fe^{2+} ou bande de valence) vers un état polaron $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ ou $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ serait quasi direct (ballistique) et non pas diffusif [Schirmer (2011)]. C'est pourquoi la formation directe d'un exciton polaronique ($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} - h^+$) et non d'un exciton libre ($e^- - h^+$) est envisageable, et susceptible de provoquer un déplacement significatif du front d'absorption vers les basses énergies. L'énergie de stabilisation du polaron libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ est estimée à 0.54 eV [Schirmer (2009)], comptée par rapport à l'état non déformé localisé sur une orbitale d du niobium, ce qui situerait le niveau du polaron libre environ 0.2 à 0.3 eV sous la bande de conduction.

Enfin, il est intéressant de considérer le décalage du front d'absorption observé entre le SLN et le CLN. Pour cela, nous pouvons comparer les énergies de résonances de l'équation de Sellmeier dans la section IV.5.2. Pour le CLN, l'équation de Sellmeier générale (donnée dans le chapitre I, section I.7.2 [Schlarb (1993)]) comporte un terme supplémentaire, dont l'énergie de résonance est inférieure à celle du SLN; ce décalage lié à la présence de défauts ponctuels dans le CLN, doit correspondre à la différence d'énergie des paires excitoniques dites libres (polaron libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ -trou libre) et liées (polaron lié $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ -trou lié $\text{V}_{\text{Li}}\text{O}^-$). Il n'est donc pas surprenant que le décalage du front d'absorption (0.8 eV pour la polarisation ordinaire, à 0.75 eV pour la polarisation extraordinaire) soit supérieur à la différence d'énergie de stabilisation entre le polaron lié $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ (~ 1.1 eV) et

⁴ Communication privée de M. Imlau, qui mène actuellement de nouvelles expériences d'absorption photo-induite dans le LN avec une durée de pulse raccourcie à 80 fs (résultats non publiés à ce jour).

le polaron libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ (~ 0.54 eV) car le trou lié V_{LiO} possède lui aussi une énergie de stabilisation qui est toutefois mal connue.

IV. 6. Autres propriétés optiques

IV. 6. 1. Spectres de la fonction des pertes d'énergie d'électrons EELF

Les transitions interbandes de plus haute énergie peuvent être analysées soit en utilisant la spectroscopie de photoémission de rayons X (X ray photoemission spectroscopy, XPS) [Kohiki (1997); Kasper (1981); Mayer (1996)], soit en utilisant la spectroscopie des pertes d'énergie d'électrons (electron energy loss spectroscopy, EELS) [Steiner (1979)]. Dans cette dernière, le matériau à analyser est exposé à un faisceau d'électrons dont l'énergie cinétique est située dans une plage relativement étroite. Certains de ces électrons subissent des interactions inélastiques avec l'échantillon ; ils perdent donc de l'énergie et leurs trajectoires subissent une déflexion faible et aléatoire.

En observant les spectres de pertes d'énergie, on peut estimer la composition élémentaire de l'échantillon et la proportion des divers éléments.

Récemment, Kohiki et al. [Kohiki (1998)] ont calculé la fonction de pertes d'énergie d'électrons du niobate de lithium stœchiométrique en utilisant la méthode FP-LAPW et l'approximation LDA, et ont comparé ce résultat théorique à leurs mesures EELS obtenues par la spectroscopie de photoémission des rayons X.

La fonction des pertes d'énergie d'électrons (EELF) correspondant à EELS peut être calculée (comme les propriétés précédentes) à partir de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$:

$$L(\omega)_{\alpha\alpha} = -\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon_{\alpha\alpha}(\omega)}\right) \quad (\text{IV.17})$$

Nous évaluons ici la fonction EELF en utilisant l'approximation GGA-PBE, puis en utilisant l'opérateur « scissor » avec les mêmes corrections que précédemment sur l'énergie de gap, portée de 3.48 eV à 3.78 eV (valeur expérimentale), 4.71 eV (valeur obtenue par GW) et 4.90 eV (valeur dite « optique ») (voir figure IV.9).

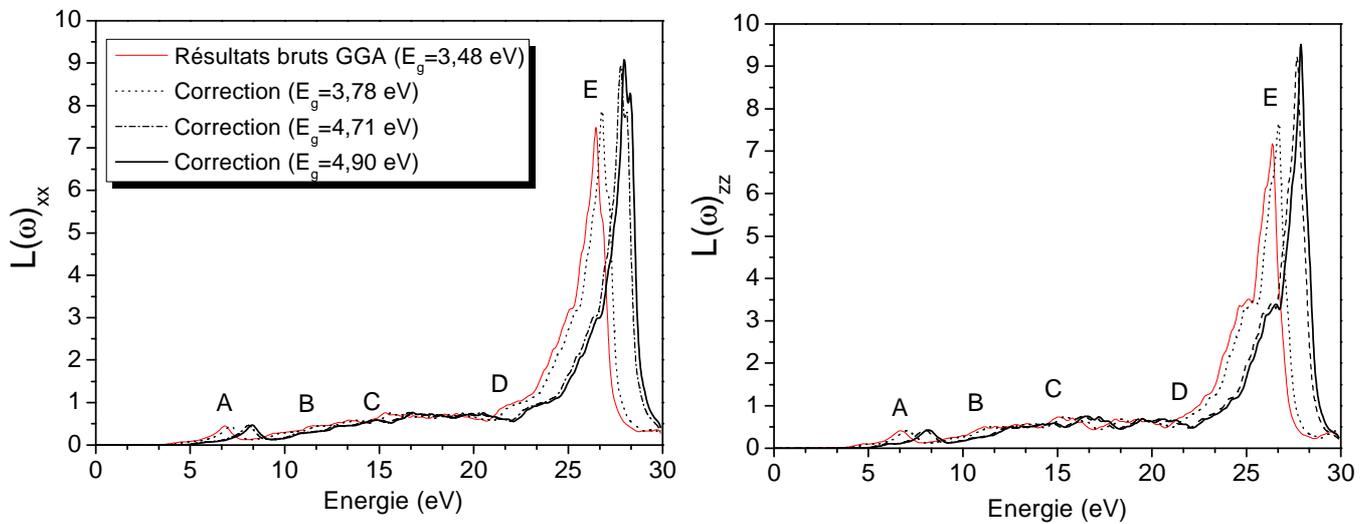


Figure IV.9. Fonction des pertes d'énergie d'électrons $L(\omega)$ du SLN, calculée pour les polarisations ordinaire xx (à gauche) et extraordinaire zz (à droite). Les courbes en continu (rouges) représentent les résultats bruts de la GGA (3.48 eV). Les autres courbes sont obtenues après correction du gap (voir légende).

Nous rapportons dans le tableau IV.4, les résultats théoriques et expérimentaux de Kohiki et al. [Kohiki (1998)] des principaux pics de la fonction des pertes d'énergie d'électron (EEL), ceux de Rahnamaye et al. [Rahnamaye (2012)] ainsi que nos résultats. Les pics notés A , B , C et D (voir aussi figure IV.9) correspondent aux transitions de la bande de valence vers la bande de conduction. Le pic de plus haute énergie E est défini comme étant l'énergie des plasmons massifs qui se produit, généralement, lorsque la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon''(\omega)$ est inférieure à 1 et la partie réelle $\epsilon'(\omega)$ est nulle [Saniz (2006)]. Dans le cas du SLN, E est à environ 26.4 eV (résultat GGA).

Comme il a été indiqué par Kohiki et al. [Kohiki (1998)] puis par Rahnamaye et al. [Rahnamaye (2012)], le pic D qui est à 21.8 eV (résultat non corrigé de la GGA), correspond à l'excitation d'électron du niveau O-2s de la bande de valence vers le plus bas niveau énergétique de la bande de conduction.

Tableau IV.4. Principaux pics de la fonction des pertes d'énergie d'électron EELF (en eV) : comparaison entre nos résultats et d'autres résultats, expérimentaux et théoriques.

		Nos résultats				Expérience	Théorie	
		sans correction	Avec correction "scissor"				LDA	GGA
	E_g	3.487	3.78 ^a	4.71 ^b	4.90	3.78 ^a	3.1 ^d	3.32 ^f
Polarisation xx	A	6.84	7.14	8.09	8.63	7 ^c	7 ^c	6.71 ^f
	B	11.50	11.82	12.74	13.29	12 ^c	12 ^c	11.30 ^f
	C	14.70	14.76	15.90	16.01	14.50 ^c	14.50 ^e	14.50 ^f
	D	21.80	22.05	22.98	23.22	21.8 ^c	21.8 ^c	21.85 ^f
	E	26.46	26.76	27.76	28.34	-	-	26.44 ^f
Polarisation zz	A	6.68	6.97	7.93	8.47	7 ^c	7 ^c	6.64 ^f
	B	11.17	11.46	12.39	12.93	12 ^c	12 ^c	11.85 ^f
	C	15	15.38	16.34	16.88	14.50 ^c	14.50 ^e	14.86 ^f
	D	21.48	21.72	22.6	22.84	21.8 ^c	21.8 ^c	21.78 ^f
	E	26.38	26.68	27.66	28.23	-	-	26.31 ^f

^a Valeur expérimentale obtenue à partir du coefficient d'absorption, réf. [Dhar (1990)]

^b Résultats GW, réf. [Thierfelder (2010)]

^c Mesures XPS (résultat expérimentaux), réf. [Kohiki (1998)]

^d Référence [Inbar (1996)]

^e Résultat théoriques, réf. [Kohiki (1998)]

^f Référence [Rahnamaye (2012)]

Dans la figure IV.10, nous représentons la densité d'états totale (DOS) (calculée par GGA-PBE), pour illustrer les contributions des divers pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon''(\omega)$ (voir figure IV.4 et tableau IV.2) et ceux de la fonction de pertes d'énergie d'électron $L(\omega)$.

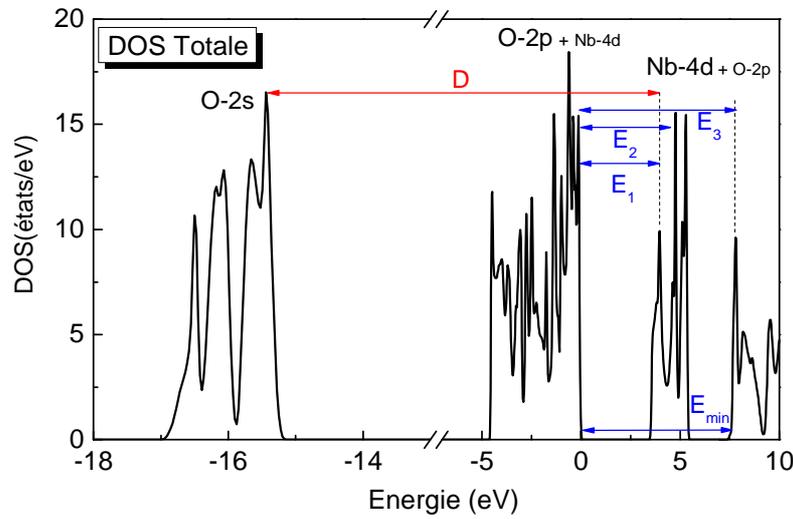


Figure IV.10. Densité d'états totale du SLN montrant les principaux pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\mathcal{E}''(\omega)$ et ceux de la fonction de pertes d'énergie des électrons EELF.

IV. 6. 2. Réflectivité optique

La réflectivité provient du courant de polarisation induite correspondant aux électrons de valence oscillants en opposition de phase avec le rayonnement incident. Son expression est donnée par la relation suivante :

$$R(\omega)_{\alpha\alpha} = \frac{(n(\omega)_{\alpha\alpha} - 1)^2 + k(\omega)_{\alpha\alpha}^2}{(n(\omega)_{\alpha\alpha} + 1)^2 + k(\omega)_{\alpha\alpha}^2} \quad (\text{IV.18})$$

Dans la figure IV.11, nous présentons les courbes de variation de la réflectivité dans les directions xx et zz en fonction de l'énergie de photons $h\nu$, que nous avons obtenues par l'approximation GGA (sans correction) et par l'approximation des bandes rigides « Scissor » (différentes corrections).

Les valeurs de la réflectivité R du SLN à 0 eV dans les deux polarisations xx et zz sont regroupées dans le tableau IV.5.

Nous pouvons constater que nos résultats GGA sont en accord avec les résultats de Rahnamaye et al. [Rahnamaye (2012)] notamment dans la polarisation xx. Nous remarquons aussi, et ce qui est évident bien sur, que la réflectivité diminue avec la

correction ; la correction correspondant à l'énergie de gap dite « optique » donne une réflectivité de 14.10 % et 13 % dans la polarisation xx et zz respectivement.

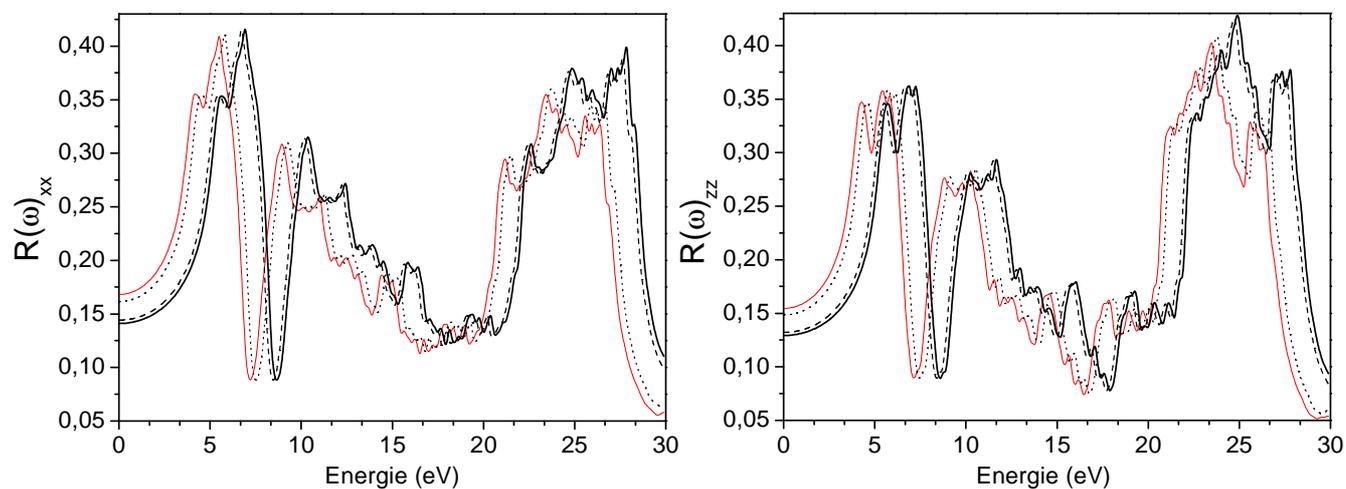


Figure IV.11. Réflectivité $R(\omega)$ du SLN calculée pour la polarisation xx (à droite) et pour la polarisation zz (à gauche) (voir légende).

Tableau IV.5. Réflectivité R_{xx} et R_{zz} à 0 eV. Les énergies de gap correspondantes sont aussi mentionnées à titre indicatif.

	Nos résultats				Résultats théoriques précédents
	sans correction	Avec correction "scissor"			GGA
E_g	3.487	3.78 ^a	4.71 ^b	4.90	3.32 ^c
R_{xx}	16.8 %	16.2 %	14.4 %	14.1%	17 % ^c
R_{zz}	15.5 %	14.8 %	13.2 %	13 %	17 % ^c

^a Expérience, Ref. [Dhar (1990)]

^b Résultats GW, Ref. [Thierfelder (2010)]

^c Référence [Rahnamaye (2012)]

IV. 6. 3. Règle de sommation « Sumrule »

A fin de pouvoir déterminer le nombre d'électrons impliqués dans la transition inter-bande de valence on évalue la fonction de la règle de sommation « sumrule ». Cette dernière est définie comme étant le nombre effectif (N_{eff}) d'électrons de valence par atome, contribuant à une transition dans un intervalle de fréquence limité ; elle est donnée par la relation suivante [Wooten (1972)]:

$$\int_0^{\omega} \omega \epsilon''(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \left(\frac{4\pi N_a e^2}{m} \right) N_{eff}(\omega_c) \quad (IV-19)$$

où N_a est la densité d'atomes par unité de formule.

Nous calculons le N_{eff} pour le SLN dans l'intervalle d'énergie 0-35 eV ; sa variation en fonction de l'énergie suivant les directions xx et zz est présentée dans la figure IV.12 (nous présentons nos résultat avec et sans correction comme toutes les autres propriétés optiques que nous avons calculées dans ce chapitre).

Nous remarquons que la valeur de N_{eff} est nulle à basse énergie, puis elle augmente rapidement et elle se sature à partir de 29 eV environ, en atteignant la valeur de 28.00 pour la direction xx et la valeur de 27.06 pour la direction zz, respectivement (selon le calcul GGA). Les résultats du nombre effectif N_{eff} contribuant au processus d'absorption et correspondant aux différentes corrections sont donnés dans le tableau IV.6. Nous constatons que la valeur du N_{eff} augmente avec la correction effectuée. Nous pouvons observer aussi pour toutes les courbes de la règle de sommation, l'existence d'une sorte de rupture dans les courbes avant la saturation, ce qui peut être lié à l'apparition des excitations de la bande « d ».

Un comportement similaire a été obtenu aussi dans le pseudo-pérovskite LaCrO_3 par calcul ab initio en utilisant la méthode FP-LAPW [Soltani (2009)] et observé dans les semi-conducteurs III-V (GaAs, GaP et InSb) [Philipp (1962)].

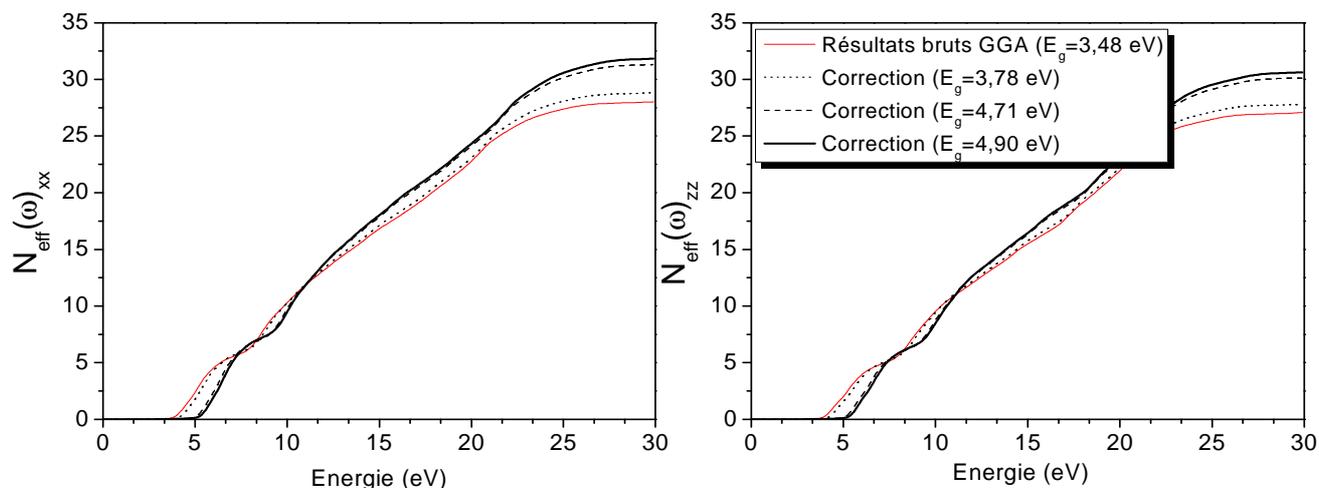


Figure IV.12. Nombre effectif d'électrons N_{eff} du SLN dans la phase ferroélectrique, calculé en fonction de l'énergie (eV) et pour les polarisations xx (à gauche) et zz (à droite) (voir la légende).

Tableau IV.6. Nombre effectif d'électrons N_{eff} : comparaison entre nos résultats et d'autres résultats théoriques.

		Nos résultats				Théorie
		sans correction	Avec correction "scissor"			GGA
	E_g	3.487	3.78 ^a	4.71 ^b	4.90	3.32 ^c
xx	N_{eff}	28.00	28.81	31.31	31.82	28,14 ^c
zz	N_{eff}	27.06	27.80	30.12	30.60	27,36 ^c

^a Expérience, Ref. [Dhar (1990)]

^b Résultats GW, réf. [Thierfelder (2010)]

^c Référence [Rahnamaye (2012)]

Au dessous de l'énergie 29 eV, le nombre effectif des électrons N_{eff} n'est pas saturé, ce qui signifie que les transitions inter-bandes jouent un rôle important dans les propriétés optiques de ce matériau. Le nombre effectif d'électrons de valence dépend de la largeur de la bande interdite et des états d'orbitales contribuant ainsi à une transition jusqu'à un intervalle de fréquence finie. Le N_{eff} augmente en fonction de la correction du gap appliquée, ce qui montre une proportionnalité entre N_{eff} et E_g .

IV. 7. Conclusion

La structure de bandes telle que calculée par la méthode GGA brute ne permet pas de reproduire l'intégralité des propriétés optiques expérimentales du SLN. L'application d'une correction modérée (0.3 eV) permet de reproduire plus en moins le spectre d'absorption (figure IV.8) mais pas les dispersions des indices (figure IV.6).

A l'inverse, l'application d'une correction *Scissor* de 1.42 eV (amenant ainsi le gap à 4.9 eV) reproduit très correctement la dispersion des indices de réfraction;

Il n'est sans doute pas fortuit que cette valeur corrigée du gap soit très proche de celle déterminée indépendamment par la méthode GW [Theifelder (2010)], 4.7 eV;

La détermination expérimentale du gap à partir du front d'absorption est délicate car la loi $\alpha(\omega) = A(\hbar\omega - E_g)^r$ (Eq. IV.1) n'est pas bien suivie par le SLN (ni avec $r = 2$ ni avec $r = 1/2$); ceci peut s'expliquer par le fait que la nature directe ou indirecte du gap paraît ambiguë (la différence d'énergie entre le minimum absolu et le centre de zone dans la bande de conduction étant très faible, de l'ordre de kT à l'ambiante);

Il n'en demeure pas moins que le front d'absorption expérimental du SLN est sensiblement décalé vers les basses énergies par rapport au front d'absorption théorique, d'environ 1 eV si l'on retient pour le gap rigide la valeur 4.7 eV;

Ce fait essentiel, déjà discuté par les auteurs de la référence [Schmidt (2008); Theifelder (2010)], pourrait être dû au fait que l'excitation bande à bande dans le SLN ne produit pas de paires électron trou décorréelées, ni même des excitons libres, mais des excitons liés ($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} - \text{h}^+$) constitués d'un trou orbitant autour d'un polaron électronique libre.

Cette interprétation semble corroborée par le fait que le déplacement du front d'absorption entre le SLN et le CLN, estimé d'après les lois de Sellmeier à 0.8 eV pour la polarisation ordinaire (0.75 eV pour la polarisation extraordinaire), est un peu supérieure à la différence d'énergie de stabilisation entre le polaron lié $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ (~ 1.1 eV) et le polaron libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ ($\sim 0,54$ eV).

Références

- Albanesi E A, Lambercht W L and Seggal B, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** (1994) 2470.
- Ambrosch-Draxl C and Sofo J O, *Computer Physics Communications* **175** (2006).
- Becke A D and Johnson E R, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 221101.
- Berben D, Buse K, Wevering S, Herth P and M Imlau, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 1034.
- Blaha P, Schwarz K, Kvasnicka G D and Luitz J, 2001 *WIEN2k* An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) ISBN.
- Ching W Y, Zong-Quan Gu, and Yong-Nian Xu, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 1992.
- Dhar A and Mansingh A, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 5804.
- Donnerberg H, Tomlinson S M, Catlow C R A and Schirmer O F, *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 11 909.
- Fox M, *Optical properties of solids*, 2nd edition, (Oxford university press, 2011), p. 72-83, ISBN 978-0-19-957337-0.
- Hamann D R, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 662.
- Herth P, Granzow T, Schaniel D, Woike Th, Imlau M and Krätzig E. *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 067404.
- Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L J. *Chem. Phys.* **123** (2005) 174101.
- Hillier J and Baker R F, *J. Appl. Phys.* **15**, n° 9 (1944) 663–675.
- Inbar I and Cohen R E, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 1193.
- Jundt D H, Fejer M M and Byer R L, *IEEE J. of Quant. Electronics* **26** (1990) 135.
- Kasper L and Hufner S, *Phys. Lett.* **81A** (1981) 165.
- Kohiki S, Arai M, Yoshikawa H and Fukushima S, *Phys Rev B* **23** (1998) 14572.
- Kohiki S, Fukushima S, Yoshikawa H and Arai M, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **36** (1997) 2856.
- Koller D, Tran F and Blaha P, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 195134.
- Lanoo M, Schullüter M and Sham L J, *Phys. Rev. B* **32** (1984) 3890.
- Laskowski R, Christensen N E, Santi G and Ambrosch-Draxal C, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 035204.
- Li Qingkun, Biao Wang, C.H. Woo, Hai Wang and Rui Wang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68** (2007) 1336–1340.
- MacFarlane G G and Roberts V, *Phys. Rev.* **97** (1955) 1714-6.
- Makinistian L and Albanesi E A, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 186211.
- Mayer B, Mahl S and Neumann M, *Z. Phys. B* **101** (1996) 85.
- Monkhorst H J and Pack J D, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- Nahm H H and Park C H, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 184108.
- Nastos, Olejnik B, Schwarz K and Sipe J E, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 045223.
- Nilsson P O, in *Solid State Physics*, Vol. **29**, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York 1974), p. 139
- Perdew J P, Burke S and Ernzerhof M, *Phys. Rev. Lett* **77** (1996) 3865.
- Philipp H R and Ehrenreich H, *Phys. Rev.* **129** (1962) 1550.

- Rahnamaye Aliabad H A and Iftikhar A, *Physica B* **407** (2012) 368.
- Saniz R, Lin-Hui Ye, Shishidou T and Freeman A J, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 014209.
- Scharb U and Betzler K, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 15613.
- Schirmer O F, Imlau M and Merschjann C, *Phys. Rev B* **86** (2011)165106.
- Schirmer O F, Imlau M, Merschjann C and Schoke B, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 123201.
- Schmidt W G, Albrecht M, Wippermann S, Blankenburg S, Rauls E, Fuchs F, Rödl C, Furthmüller J and Hermann A, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 035106.
- Soltani N, Hosseini S M, Kompany A, *Physica B* **404** (2009) 4007.
- Steiner P and Hochst H, *Z. Phys. B* **35** (1979) 51.
- Thierfelder C, Sanna S, Schindlmayr A and Schmidt W G, *Phys. Status Solidi C* **7** (2010) 362.
- Tran F and Blaha P, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 226401.
- Veithen M and Ghosez P, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 214302.
- Wey S and Zunger A, *Phys. Rev. B* **32** (1984) 3890.
- Wooten F, *Optical Properties of Solids*, vol. **51**, (Academic Press, INC, 1972 Chapter 3).
- Xu, Shang-Peng Gao, *Inter J. Hyd. Energy* **37** (2012) 11072.
- Yin M T and Cohen M L, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 5668.
- Yuan, Yadav P S, Yadav R K, Agrawal S, Agrawal B K, *Prog. Cryst. Growth and Character. of Materials* **52** (2006) 10-14.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium stœchiométrique (LiNbO_3 , LN) par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Notre manuscrit procède à une revue très complète sinon exhaustive des travaux théoriques sur la structure de bande du LiNbO_3 . Compte tenu de l'extrême dispersion des valeurs proposées pour la valeur du gap dans ces articles, y compris les plus récents, il apparaît que cette valeur est encore très mal connue. Notre manuscrit apporte sur ce point un éclairage nouveau et des précisions et dans ce cadre nous adoptons une démarche complètement originale qui consiste à baser la correction du gap sur les indices de réfraction.

Nous avons constaté aussi que jusqu'à maintenant il existe peu d'information sur quelques propriétés électroniques du LN stœchiométrique (les états profonds, les masses effectives et l'énergie du saut). Ce travail de thèse fournis ainsi des éléments de réponse sur ces points.

Nous avons commencé en premier lieu par analyser les effets relativistes sur les orbitales atomiques des atomes Li, O et Nb. Nous avons compris qu'en présence de ces effets, l'état vide qui entre dans la contribution de la bande de conduction est bien l'orbitale $4d_{5/2}$ de l'atome Nb, et que ces effets ne sont pas vraiment significatifs pour les atomes Li et O.

Le calcul de la structure de bande a montré un gap quasi direct. Pour contribuer à la détermination de la valeur du gap du LN stœchiométrique, nous avons tous d'abord utilisé l'approximation mBJ (potentiel modifié de Beck-Jonhson) récemment proposée et qui permet de reproduire une valeur très comparable à la valeur expérimentale ou la valeur

GW. Pour le cas du LN, où la valeur du gap dite « expérimentale » est discutable, l'amélioration obtenue de 20% par rapport à la valeur GGA, restait inférieure d'environ 11% par rapport à la valeur GW. Nous avons expliqué ceci par le fait que la méthode GW traite les états excités et de ce fait, le terme de discontinuité Δ_{xc} du potentiel d'échange-corrélation est bien pris en compte. Par contre, l'approximation mBJ n'introduit pas explicitement ce terme, mais utilise un paramètre optimal c_{opt} afin de reproduire un gap pour la plupart des composés. Cependant le désaccord mBJ/GW ou mBJ/expérience d'environ 10-15% est observé aussi pour d'autres composés contenant de l'oxygène (à large gap).

La détermination détaillée et élargie en énergie des densités d'états partielles (PDOS) des différentes orbitales atomiques des atomes Li, Nb et O, nous a permis de confirmer définitivement l'affirmation selon laquelle l'atome de Li a complètement perdu son électron périphérique 2s. Le calcul de la cartographie de la densité de charge électronique a montré une délocalisation des électrons entre les sites O et les sites Nb, identifiée par PDOS comme étant issue d'une mixture entre O-2p et Nb-4d. Le cristal est ionique avec une liaison Nb-O partiellement covalente.

Ensuite nous avons estimé les masses effectives transversales et les énergies de saut pour l'électron et le trou. Les valeurs obtenues sont typiques pour les oxydes.

Le désaccord mBJ/GW discuté ci-dessus nous a motivé à proposer une démarche carrément différente, que nous avons appelé « *procédure du scissor inverse* » (ISP). Cette procédure semi-empirique cible les propriétés optiques pour corriger le gap. Nous avons donc choisi comme cible, l'indice de réfraction qui est bien connu à l'échelle expérimentale. Cette démarche apparaît clairement plus valable que celles utilisées par d'autres auteurs, qui ont basé leur correction du gap sur le front d'absorption. Notre valeur prédite de l'énergie du gap rigide (sans effets polaroniques) du niobate de lithium stœchiométrique SLN à 0K est estimée de (4.8 ± 0.1) eV.

La raison pour laquelle le front d'absorption expérimental du LN est plus de 1eV en-dessous de la valeur du gap rigide (trouvée par nous, et aussi par d'autres auteurs suivant une méthode GW directe, 4.7 eV) n'a jamais été clairement discutée. Sur ce point aussi

nous avons proposé une interprétation originale.

Le bon accord obtenu entre les dispersions d'indice de réfraction obtenues par notre procédure de correction, celles de l'équation de Sellmeier et d'autres mesures expérimentales, nous permet de suggérer de l'utiliser systématiquement pour n'importe quel isolant où le couplage électron-phonon est assez fort pour produire des niveaux polarons dans la bande interdite, ou d'utiliser la méthode GW et pourquoi pas les deux.

Enfin, nous avons complété notre étude en proposant des corrections sur les grandeurs des autres propriétés optiques, à savoir, les constantes diélectriques, le spectre d'absorption, les spectres EELF, la réflectivité et la règle de sommation pour les deux polarisations : ordinaire et extraordinaire. Ceci étant en se basant sur notre valeur prédite du gap et celle de GW.

Ces travaux ont été présentés dans deux conférences internationales^{1, 2, 3, 4} et ont donné lieu à un chapitre⁵ et une publication dans des revues internationales⁶.

Finalement, ce travail a donc permis d'ouvrir un certain nombre de perspectives, en particulier :

- i) Appliquer notre procédure de correction (ISP) à d'autres composés qui présentent des anomalies au niveau de leur valeur de gap.
- ii) Etudier la contribution des polarons (libres et liés) du niobate de lithium dans la détermination de la valeur du gap.

¹ Séminaire de l'école doctorale EMMA « Architectures Quels Matériaux pour le Futur ? », Nancy-France (09/06/2011). Présentation : Poster

² Colloque de Physique Atomique, Moléculaire et Optique des Journées de Spectroscopie Moléculaire (PAMO JSM), Metz-France (du 03 au 06 Juillet 2012). Présentation : Poster

³ International Conference on Innovative Materials and Techniques (ICIMT), Hammamet-Tunisia (du 12 au 15 Novembre 2012). Présentation: Oral

⁴ Séminaire des Doctoriales de Lorraine, Ventron-France (du 03 au 08 Juin 2012). Présentation : Poster

⁵ "Electronic and Optical Properties of Lithium Niobate from Density Functional Theory", S. Mamoun, A. E. Merad and L. Guilbert, Chap. 5 in the book "Recent Research Development in Materials Science", **9** (2012) 137-156, ISBN: 978-81-308-0466-8

⁶ "Energy Band Gap and Optical Properties of Lithium Niobate from ab initio calculations", S. Mamoun, A. E. Merad and L. Guilbert, Comp. Mat. Science **79** (2013) 125-131

RESUME

Le niobate de lithium (LN) présente des propriétés piézo-électrique, électro-optique, optique non linéaire et photo-réfractive, qui sont riches d'applications matures (filtres acoustiques de surface, modulateurs EO, convertisseurs de fréquence) ou potentielles (mémoires holographiques, guide d'onde photo-inscrits).

En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) couplée à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k_12, nous avons pu investiguer – avec plus de détail - les propriétés électroniques du LN stoechiométrique (SLN) tel que la structure de bande, les densités d'états, la densité de charges électroniques, les masses effectives, les intégrales du saut Nb-Nb et O-O, ainsi que les différentes propriétés optiques déduites de la fonction diélectrique à savoir l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption ...etc. Au cours de notre étude, nous avons essayé aussi d'analyser et d'interpréter, les désaccords qui apparaissent dans les résultats de calculs ab initio d'un auteur à un autre. Ces désaccords imputables aux méthodes de calcul employées sont parfois déjà très sensibles pour le matériau SLN exempt de défauts.

La valeur expérimentale de l'énergie de gap (3.78 eV) correspondante à LN quasi stoechiométrique (NSLN) - fréquemment cité dans la littérature - fut suggérée plus grande pour le SLN d'après des études ab initio récentes. Pour cette raison, nous avons tenté de la corriger en utilisant une nouvelle approche (en se référant à la valeur d'indice de réfraction expérimental du SLN). Ainsi, nous nous proposons une nouvelle valeur théorique E_g pour le LN pur. A cet effet, une correction de certains pics d'énergie des états excités des spectres optiques a été mise en évidence.

MOTS CLES

Niobate de lithium, DFT, FP-LAW, propriétés électroniques, propriétés optiques.

ABSTRACT

Lithium niobate (LN) has piezoelectric, electro-optics, nonlinear optical and photorefractive properties, which are rich in mature (surface acoustic filters, EO modulators, frequency converters) or potential (holographic memories, photo-induced waveguide) applications.

Using the density functional theory (DFT) combined with the full potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method implemented in the WIEN2k_12 code, we investigated - with more details - the electronic properties of stoichiometric LN (SLN) such as the band structure, the density of states, the charge density, the effective masses, the hopping integral for Nb-Nb and O-O, as well as different optical properties derived from the dielectric function like the refractive index, the extinction index, the absorption coefficient ...etc. In our study, we also tried to analyze and interpret some disagreements that appear in the results of ab initio calculations of an author to another. These disagreements due to the methods of calculation employed may be very sensitive for the SLN material without any defects.

The experimental value of the energy band gap (3.78 eV) corresponding to LN nearly stoichiometric (NSLN) - frequently cited in the literature - was suggested to be largest for SLN according to recent ab initio studies. For this reason, we have tried to correct it by using a new approach (referring to the value of the experimental refractive index of SLN). Thus, we propose a new theoretical value E_g for pure LN and we bring correction of some energy's peaks of excited states of the optical spectra.

KEYWORDS

Lithium niobate, DFT, FP-LAPW, electronics properties, optical properties.

À mon cher mari Abdelkrim, à ma petite fille Amani Chemis Et-Assil

À mes parents et mes sœurs Asmaâ et Chaimaâ

À mes beaux parents, à ma belle sœur Sabira et mon beau frère Abdesslam