

N° d'ordre : 3675

THESE

En vue de l'obtention du: **DOCTORAT**

Structure de Recherche: Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences
Interdisciplinaires (LaMCScI)-URL CNRST

Discipline: Physique

Spécialité: Sciences des matériaux

Présentée et soutenue le 10/9/2022 par :

Imane AIT BRAHIM

Études des propriétés physiques de LiNbO_3 pur et dopé à l'aide de la
théorie de la fonctionnelle de la densité

JURY

Abdallah El KENZ	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences Rabat	Président
Lahoucine BAHMAD	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences Rabat	Rapporteur/Examineur
Noureddine MASAIF	PES, Université Ibn Toufaily, Faculté des sciences Kénitra	Rapporteur/Examineur
Abdeljalil RACHADI	PH, Université Mohammed V, Faculté des sciences Rabat	Rapporteur/Examineur
Mohamed TAHIRI	PH, Université Sultan Moulay Slimane, École Nationale des Sciences Appliquées Khouribga	Examineur
Naoual BEKKIOUI	PH, Université Mohammed V, Faculté des sciences Rabat	Co-directrice de thèse
Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire: 2021/2022

Dédicaces

À mes exemples éternels mes très chers parents,

À la flamme de mon cœur mon adorable mari,

À mon soutien morale mes sœurs

À mon cher frère,

À toute ma famille,

À tous mes amis

Qui m'ont apporté affection et soutien

Lors de la réalisation de ce travail.

Imane AIT BRACHIM

Remerciement

Cette thèse a été réalisée dans le Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LaMCSi), de la Faculté des Sciences Rabat à l'Université Mohammed V sous la direction de Monsieur le professeur **Hamid EZ-ZAHRAOUY** et co-diriger par madame le professeur **Naoual BEKKIOUI** et monsieur le professeur **Mohamed TAHIRI**.

Je tiens à remercier Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUY**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui a été mon directeur de thèse et qui, malgré ses nombreuses responsabilités, a été pour moi un directeur attentif, généreux et serviable. Il a des solutions à tous les problèmes rencontrés, une compréhension claire sur ma recherche et n'hésite pas à m'offrir ses conseils et sa direction, ce qui témoigne de sa compétence et de sa rigueur scientifique. C'est un honneur pour moi d'être son étudiante.

Je tiens à remercier sincèrement Madame **Naoual BEKKIOUI**, professeur de l'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Rabat, co-directrice de cette thèse, pour ses conseils, pour ses contributions scientifiques, et pour son aide. Je tiens également à la remercier de m'avoir soutenu et encouragé dans mon travail et d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Abdallah El KENZ**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, pour avoir accepté de participer à ce jury en tant que président.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Lahoucine BAHMAD**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, pour avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur et examinateur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Noureddine MASAIF**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Kénitra, pour avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur et examinateur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Abdeljalil RACHADI**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, pour avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur et examinateur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Mohamed TAHIRI**, Professeur d'enseignement supérieur de ENSA Khribgha, pour son soutien et ses encouragements, pour les nombreux échanges scientifiques que nous avons eus, et pour avoir accepté de participer à ce jury comme examinateur. Je lui exprime ici toute ma gratitude.

RESUME

Cette thèse présente une étude théorique à fin d'approuver une amélioration des propriétés du niobate de lithium (LN) par dopage et par effet de la contrainte, par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le package WIEN2k_16. Le potentiel d'échange-corrélation est traité avec les approximations GGA-PBE, TB-MBJ et HSE06. L'effet de la contrainte uniaxial et biaxiale de compression et de traction sur les propriétés structurales, électroniques et optiques sont investigués on détail, les propriétés thermoélectriques sont également déterminées à l'aide de la théorie semi-classique de Boltzmann, implémenté dans le code de BoltzTraP, les résultats trouvés prouvent que les structures déformées portent une amélioration des propriétés optiques dans la zone visible et UV. L'effet du dopage par éléments magnétiques (Cr et Fe) sur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques ont été étudié, et le matériau dopé par différents pourcentages présente un changement du comportement semi-conducteur à un comportement semi-métal, ce qui est favorable pour les applications spintroniques, les propriétés thermodynamiques ont été calculées par le modèle de Debye quasi-harmonique implémenté dans le programme GIBBS. L'effet du dopage par éléments non magnétiques (S, Se, Te et Cs) sur les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques ont également traités, Il apparait que l'énergie de gap est considérablement démunie avec l'augmentation de la concentration des dopants, utiles pour les applications thermoélectriques, optoélectroniques et photovoltaïques.

Mots-clés: ab-initio, GGA-mBJ, DFT, photovoltaïque, spintronique, thermoélectrique, thermodynamique, dopage, contrainte uniaxiale et biaxiale.

ABSTRACT

This thesis presents a theoretical study to approve an improvement of the properties of lithium niobate (LN) by doping and by strain effect, by the density functional theory (DFT), implemented in the WIEN2k_16 package. The exchange-correlation potential is treated with the GGA-PBE, TB-MBJ and HSE06 approximations. The effect of uniaxial and biaxial compressive and tensile strain on structural, electronic and optical properties are investigated in detail, thermoelectric properties are also determined using semi-classical Boltzmann theory, implemented in the BoltzTraP code, the results found prove that the deformed structures carry an improvement of the optical properties in the visible and UV zone. The effect of doping by magnetic elements (Cr and Fe) on the structural, magnetic and electronic properties have been studied, and the material doped by different percentages exhibits a change from semi-conductor behavior to semi-metal behavior, which is favorable for spintronic applications, the thermodynamic properties were calculated by the quasi-harmonic Debye model implemented in the GIBBS program. The effects of doping by non-magnetic elements (S, Se, Te and Cs) on the electronic, optical and thermoelectric properties have also been treated. It appears that the gap energy is considerably reduced with the increase in the concentration of dopants, useful for thermoelectric, optoelectronic and photovoltaic applications.

Keywords: ab-initio, GGA-mBJ, DFT, photovoltaic, spintronic, thermoelectric, thermodynamic, doping, uniaxial and biaxial strain.

Sommaire

Dédicaces	i
Remerciement.....	ii
RESUME	iii
ABSTRACT	iv
Sommaire	v
Nomenclature	xi
Liste des figures.....	xiv
Liste des tableaux.....	xix
Introduction	1
1. Contexte général	1
2. Objectif de la thèse.....	3
3. Structuration de la thèse.....	4
Chapitre I :	6
Généralités et Définitions	6
A. Etat de l'art sur le niobate de lithium.....	7
I. Croissance des cristaux de LiNbO_3	7
1. Généralités	7
2. Diagramme de phase.....	8
3. Composition congruent et stœchiométrique.....	9
4. Revue des différentes techniques de croissance	10
II. Structure cristalline de LiNbO_3	11
1. Modèle structural.....	11
2. Données structural	13
III. Défauts structuraux du LiNbO_3	14
1. Défauts intrinsèques	14
2. Défauts extrinsèques.....	15

IV.	Propriétés électriques de LiNbO_3	16
1.	La ferroélectricité	16
2.	La pyroélectricité	17
3.	Piézoélectricité	18
V.	Propriétés optiques de LiNbO_3	19
1.	Effet photoréfractif dans LiNbO_3	19
2.	Effet électro-optique dans LiNbO_3	19
	Conclusion	21
B.	Application photovoltaïque	21
I.	Introduction	21
1.	Généralités et Problématiques	21
2.	Historique	22
II.	La conversion photovoltaïque	23
1.	le rayonnement solaire	23
2.	Les semi-conducteurs	25
3.	Notion de Gap dans les semi-conducteurs	25
4.	Les types de dopage des semi-conducteurs	26
5.	La recombinaison	28
III.	Les cellules photovoltaïques	28
1.	L'effet photovoltaïque	28
2.	Les technologies des cellules photovoltaïques	30
3.	fonctionnement d'une cellule solaire	33
4.	Propriétés électriques d'une cellule PV	34
	Conclusion	35
C.	Application spintronique	35
I.	Introduction	35
1.	Définition et historique	35
2.	Fondement de la spintronique	36

II.	Phénomène de la Spintronique	37
1.	La Magnéto-résistance Géante (MRG)	37
2.	La Magnéto-résistance Colossale (MRC)	38
3.	La Magnéto-résistance Tunnel (MRT)	38
III.	Les demi-métaux ferromagnétiques	39
1.	introduction	39
2.	la polarisation de demi-métal	39
3.	semi-conducteurs magnétiques	40
	Conclusion	41
	Chapitre II :	43
	Théorie de la fonctionnelle de la densité	43
I.	Historique	44
1.	Introduction	44
2.	Equation de Schrödinger	44
3.	Résolution de l'équation de Schrödinger	46
II.	Théorie de la fonctionnelle de la densité	49
1.	Principe de la DFT	49
2.	Théorème de Hohenberg et Kohn	49
3.	Approche Kohn et Sham :	51
4.	Fonctionnelle d'échange-corrélation :	52
III.	Résolution des équations de Kohn-Sham :	54
1.	Introduction :	54
2.	Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées +Orbitales locales à Potentiel Total :55	
3.	La méthode des pseudo-potentiels :	58
IV.	Approches Correctifs :	59
1.	Introduction :	59
2.	L'approximation DFT+U :	60
3.	L'approximation GW (Green's function)	61

4.	L'approximation mBJ (modified Becke-Johnson) :	61
V.	Considérations techniques du WIEN2k :	62
1.	Introduction :	62
2.	Initialisation de calcul :	63
3.	calcul auto-cohérent(SCF) :	65
4.	Paramètre de coupure :	66
5.	Echantillonnage de la zone de Brillouin:	66
6.	Calcul BoltzTraP :	67
7.	Calcul Gibbs :	68
	Conclusion :	69
	Chapitre III :	70
	Effet de la contrainte de compression et de traction.....	70
	Introduction	71
A.	Effets de la déformation uniaxiale sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de LiNbO ₃	71
I.	Détails de calcul.....	72
II.	Résultats et discussions.....	73
1.	Propriétés structurales	73
2.	Les propriétés électroniques	75
3.	Propriétés optiques	80
III.	Conclusion	88
B.	Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de LiNbO ₃	89
I.	Détails de calcul.....	89
II.	Résultats et discussions.....	90
1.	Propriétés structurales	90
2.	Propriétés électroniques	93
3.	Propriétés optiques	98

4. Propriétés thermoélectriques	103
III. Conclusion	111
Chapitre IV :	112
Dopage par éléments magnétiques	112
Introduction	113
A. Calculs des propriétés structurales et électroniques de LiNbO_3 dopé Fe par le potentiel d'échange Becke-Johnson modifié	114
I. Détails de calcul	114
II. Résultats et discussions	115
1. Propriétés structurales	115
2. Propriétés électroniques	117
III. Conclusion	121
B. Etude systématique des propriétés structurales, magnéto-électroniques et thermodynamiques du DMS $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ pour les applications spintroniques	122
I. Détails de calcul	122
II. Résultats et discussions	123
1. Propriétés structurales	123
2. propriétés électroniques	127
3. Propriétés magnétiques	139
4. Propriétés thermodynamiques	141
III. Résumé	149
Chapitre V :	151
Dopage par éléments non magnétiques	151
Introduction	152
A. Effet du dopage par les chalcogènes sur les propriétés électroniques et optiques du composé pérovskite LiNbO_3	153
I. Détails de calculs	153
II. Résultats et discussions	154

1.	Propriétés structurales	154
2.	Propriétés électroniques	156
3.	Propriétés optiques	163
III.	Conclusion	170
B.	Études théoriques des propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques du niobate de lithium dopé au césium (LiNbO_3).....	171
I.	Details de calculs	172
II.	Résultats et discussions.....	173
1.	Propriétés structurales	173
2.	Propriétés électroniques	174
3.	Propriétés optiques	179
4.	Propriétés thermoélectriques	185
III.	Conclusion	189
	Conclusion générale et perspective	191
	Références:.....	194
	Publications:.....	221

Nomenclature

- ✚ **LiNbO₃/LN** : Niobate de Lithium.
- ✚ **PV** : photovoltaïque
- ✚ **E** : L'énergie.
- ✚ **h** : La constante de Plank.
- ✚ **n** : L'indice de réfraction.
- ✚ **eV** : électron volt.
- ✚ **I_{ph}** : photo-courant.
- ✚ **k** : Constante de Boltzmann.
- ✚ **T** : Température.
- ✚ **c** : La célérité de la lumière.
- ✚ **cm** : Centimètre.
- ✚ **J** : Joule.
- ✚ **λ** : La longueur d'onde du photon.
- ✚ **K** : Kelvin.
- ✚ **s** : Second.
- ✚ **V** : Volt.
- ✚ **E_g** : Energie de gap.
- ✚ **χ** : La susceptibilité.
- ✚ **BC** : Bande de conduction.
- ✚ **IBZ** : Zone de Brillouin Irréductible.
- ✚ **BV** : Bande de valence.
- ✚ **%** : Pour cent.
- ✚ **DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de Densité.
- ✚ **Ab-initio** : Calcul du premier principe.
- ✚ **H** : Hamiltonien total du système.
- ✚ **Ψ** : Fonction d'onde.
- ✚ **V_{ee}** : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

- ✚ V_{Ne} : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
- ✚ Te : L'énergie cinétique des électrons.
- ✚ T_N : L'énergie cinétique des noyaux.
- ✚ V_{NN} : L'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les noyaux.
- ✚ r_{ij} : la distance entre l'électron i et l'électron j.
- ✚ M_I : la masse du noyau
- ✚ Z_I et Z_J : les nombres atomiques des noyaux k et l.
- ✚ e : la charge de l'électron.
- ✚ m_e : la masse de l'électron.
- ✚ M_I : masse de noyau.
- ✚ He : Hamiltonien électronique.
- ✚ Ui : L'énergie potentielle de l'électron (i).
- ✚ R_I : La position fixe des noyaux.
- ✚ E_H : L'énergie classique de Hartree d'interaction électrons-électrons.
- ✚ E_{xc} : L'énergie d'échange-corrélation.
- ✚ V_H : Le potentiel de Hartree.
- ✚ V_{xc} : Le potentiel d'échange-corrélation.
- ✚ $\rho(\mathbf{r})$: La densité électronique.
- ✚ **LDA** : L'approximation de la densité locale.
- ✚ **LSDA** : L'approximation de la densité de spin locale.
- ✚ ϵ_{xc} : L'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons.
- ✚ **GGA** : approximation du gradient généralisé.
- ✚ **APW** : La méthode des ondes planes augmentées.
- ✚ **FP** : plein Potentiel.
- ✚ R_{MT} : Rayons des sphères atomiques de type muffin-tin
- ✚ U : Terme d'Hubbard.
- ✚ **TB-mBJ** : Le potentiel de Becke et Johnson modifié.
- ✚ **HSE** : Le fonctionnel hybride.
- ✚ σ : La conductivité électrique.

- ✚ **k** : La conductivité thermique.
- ✚ **S** : Le coefficient de Seebeck.
- ✚ **DOS** : La densité électronique d'état.
- ✚ **E_g** : L'énergie du gap.
- ✚ **E** : L'énergie totale
- ✚ **V** : Le volume de la maille.
- ✚ **E_0** : L'énergie de la maille à l'équilibre.
- ✚ **V_0** : Le volume de la maille à l'équilibre.
- ✚ **B_0** : Le module de compressibilité à l'équilibre
- ✚ **B'_0** : La dérivée première du module de compressibilité à l'équilibre par apport à la pression.
- ✚ **CBM** : Le minimum de la bande de valence.
- ✚ **VBM** : Le maximum de la bande de conduction.
- ✚ **$\epsilon(\omega)$** : La fonction diélectrique complexe.
- ✚ **$\epsilon_1(\omega)$** : La partie réelle de la fonction diélectrique.
- ✚ **$\epsilon_2(\omega)$** : La partie imaginaire de la fonction diélectrique.
- ✚ **$\alpha(\omega)$** : Le coefficient d'absorption.
- ✚ **PF**: Facteur de puissance.
- ✚ **σ** : Conductivity électrique.
- ✚ **E_f** : Energie de Fermi.
- ✚ **ZT**: Le facteur de mérite.
- ✚ **S** : coefficient de Seebeck.

Liste des figures

Figure I-1: Le diagramme binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ sous la pression atmosphérique et domaine d'existence de LN.

Figure I-2: Relation entre X_c et X_m trouvée expérimentalement.

Figure I-3: Montage de la méthode de tirage Czochralski.

Figure I-4: La phase paraélectrique (a) et ferroélectrique (b) de LiNbO_3 .

Figure I-5: Maille rhomboédrique primitive (a) et maille hexagonale conventionnelle (b) du LN.

Figure I-6: Cycle d'hystérésis pour un matériau ferroélectrique.

Figure I-7: Variation de la permittivité diélectrique avec la température.

Figure I-8: La polarisation rémanente en fonction de la température.

Figure I-9: Spectres solaires relevés selon la convention AM. Source NREL solar spectrum

Figure I-10: Un schéma qui représente l'énergie du gap d'un semi-conducteur.

Figure I-11: Absorption d'un photon dans un semi-conducteur; la structure de bande à (a): gap direct et (b): gap indirect.

Figure I-12: Illustration du diagramme de bande d'une jonction P-N à l'équilibre et son principe. La jonction P-N est un composant contenant deux régions (région dopée N et région dopée P).

Figure I-13: Le principe de la conversion photovoltaïque.

Figure I-14: Structure (à gauche) et diagramme de bande (à droite) d'une cellule solaire. Les différentes zones ne respectent pas les dimensions

Figure I-15: La caractéristique $I=f(V)$ sous éclairage et sous obscurité d'une cellule solaire.

Figure I-16: Principe de fonctionnement de la magnéto-résistance géante (GMR).

Figure I-17: Principe de la (TMR) pour une jonction tunnel.

Figure I-18: Représentation de la densité et de la polarisation en spin d'un semi-métal à l'égal d'un ferromagnétique et d'un paramagnétique.

Figure II-1: Sphères MT de rayon R_{mt} et la région interstitielle répartie dans les cellules atomiques unitaires selon la méthode APW.

Figure II-2: Déroulement du programme dans le code WIEN2k.

Figure II-3: Le traitement des solides par l'approche d'échantillonnage.

Figure III-1: Structure de la cellule unitaire de LiNbO_3 (a). La flèche rouge-solide et noire-solide indique respectivement la contrainte de compression et de traction. Les flèches pointillées indiquent le mouvement du réseau a et b sous contrainte de compression (rouge) et de traction (noir). Calcul du paramètre de réseau $a = b$ de la maille unitaire (b) et de l'énergie de gap correspondante sous déformation (c).

Figure III-2: Structure de bande pour LiNbO_3 contraint et non contraint.

Figure III-3: Densité d'état totale et partielle pour LiNbO_3 contraint et non contraint.

Figure III-4: Le coefficient d'absorption de LiNbO_3 avec et sans déformation dans les deux directions x et z.

Figure III-5: La conductivité optique de LiNbO_3 avec et sans contrainte dans les deux directions x et z.

Figure III-6: Tracé de $(ah\nu) m = f(h\nu)$ pour l'estimation de la bande interdite d'énergie optique pour LiNbO_3 avec et sans déformation, dans les deux directions x et z.

Figure III-7: Structure de la cellule unitaire de LiNbO_3 (a). La flèche rouge-solide et noire-solide indique respectivement la contrainte de compression et de traction. Les flèches en pointillés indiquent le mouvement du réseau c sous contrainte de compression (rouge) et de traction (noir). Calcul du volume de cellule unitaire correspondant sous déformation biaxiale (b) et du paramètre de réseau c (c). L'énergie de gap correspondante sous déformation biaxiale (d).

Figure III-8: Structure de bande pour LiNbO_3 contraint et non contraint.

Figure III-9: Densité d'état totale et partielle pour LiNbO_3 contraint et non contraint.

Figure III-10: Le coefficient d'absorption de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale dans les deux directions x et z.

Figure III-11: La conductivité optique de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale dans les deux directions x et z.

Figure III-12: Le coefficient Seebeck de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale.

Figure III-13: La conductivité électrique de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale.

Figure III-14: La conductivité thermique électronique de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale.

Figure III-15: La conductivité thermique de réseau de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale.

Figure III-16: Le facteur de mérite ZT de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale.

Figure III-17: Le facteur de puissance de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale.

Figure IV-1: Structure cristalline de : (a) LiNbO_3 pur, (b) LiNbO_3 dopé Fe avec $x= 8.33\%$, et (c) LiNbO_3 dopé Fe avec $x = 16.66 \%$. Les sphères vertes, jaunes, rouges et bleues représentent respectivement les atomes de Li, Nb, O et Fe respectivement.

Figure IV-2: Énergie totale du LiNbO_3 pur en fonction du volume du réseau et des paramètres c/a .

Figure IV-3: Densités totales et partielles d'états en fonction de l'énergie relative à l'énergie du niveau de Fermi pour le LiNbO_3 pur avec les approximations (a) GGA-PBE, (b) GGA-mBJ.

Figure IV-4: La structure de bande du LiNbO_3 pur avec les approximations (a) GGA-PBE, (b) GGA-mBJ.

Figure IV-5: Densités totales d'états en fonction de l'énergie relative à l'énergie du niveau de Fermi pour LiNbO_3 pur et dopé Fe avec les approximations (a) GGA-PBE, (b) GGA-mBJ.

Figure IV-6: Structure de bande de $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 8.33 \%$) avec les approximations (a) GGA-PBE, (b) GGA-mBJ.

Figure IV-7: Densités partiels d'états en fonction de l'énergie relative à l'énergie du niveau de Fermi pour LiNbO_3 pur et dopé Fe avec $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=16.66\%$) avec les approximations (a) GGA-PBE, (b) GGA-mBJ approximations.

Figure IV-8: Les structures cristallines des composés $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.5$ et (d) $x = 0.75$.

Figure IV-9: Énergie totale des composés $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$ en fonction du volume du réseau et des paramètres c/a : (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.5$ et (d) $x = 0.75$.

Figure IV-10: Structure de bande polarisée en spin des composés $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$, en utilisant l'approximation PBE-GGA : (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.5$ et (d) $x = 0.75$.

Figure IV-11: Structure de bande polarisée en spin des composés $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$, en utilisant l'approximation TB-mBJ : (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.5$ et (d) $x = 0.75$.

Figure IV-12: Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$ composés, en utilisant l'approximation PBE-GGA : (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.5$ et (d) $x = 0.75$.

Figure IV-13: Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$ composés, en utilisant l'approximation TB-mBJ : (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.5$ et (d) $x = 0.75$.

Figure IV-14: La densité partielle élémentaire des composés $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$ pour les états Cr-3d, en utilisant l'approximation PBE-GGA et TB-mBJ : (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.5$ et (c) $x = 0.75$.

Figure IV-15: Le coefficient de dilatation thermique en fonction de la températures a différents pressions.

Figure IV-16: La Température de Debye en fonction de la températures a différents pressions.

Figure IV-17: Le module de compressibilité en fonction de la températures a différents pressions.

Figure IV-18: le paramètre de Grüneisen γ en fonction de la températures a différents pressions.

Figure IV-19: la capacité calorifique à volume constant (a) et la Capacité calorifique à pression constant (b) en fonction de la températures a différents pressions.

*Figure V-1: Les structures du LiNbO_3 pur et dopé et les positions des impuretés $X = \text{S}, \text{Se}$ et Te à différentes concentrations. (a) 0 % par la cellule unitaire pure, (b) 2.77 %, (c) 5.55 %, (d) 8.33 %, (e) 11.11 % par la supercellule $1*1*2$ pour $\text{LiNbO}_3\text{-X}$ respectivement. Les sphères vertes, jaunes, rouges et bleues représentent respectivement les atomes Li, Nb, O et X.*

Figure V-2: Densités totales et partielles d'états pour LiNbO_3 pur et dopé.

Figure V-3: Densité partielle élémentaire d'états pour (a) LiNbO_3 (b) $\text{LiNbO}_{3-0,11}\text{S}_{0,11}$ (c) $\text{LiNbO}_{3-0,11}\text{Se}_{0,11}$ (d) $\text{LiNbO}_{3-0,11}\text{Te}_{0,11}$.

Figure V-4: (a) La partie réelle et (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour le LiNbO_3X pur et dopé avec $X = \text{S}, \text{Se}$ et Te .

Figure V-5: Coefficient d'absorption pour le LiNbO_3X pur et dopé avec $X = \text{S}, \text{Se}$ et Te .

Figure V-6: Réflectivité pour le LiNbO_3X pur et dopé avec $X = \text{S}, \text{Se}$ et Te .

Figure V-7: Conductivité optique pour le LiNbO_3X pur et dopé avec $X = \text{S}, \text{Se}$ et Te .

Figure V-8: Structure de bande (a), densité d'états totale et densité d'états partielle (b) du LiNbO_3 pur.

Figure V-9: Structure de bande de LiNbO_3 dopé au césium à 4.16 % (a), 8.33 % (b), 12.5 % (c) et 16.67 % (d).

Figure V-10: DOS totale et partielle de LiNbO_3 dopé au césium à 4.16 % (a), 8.33 % (b), 12.5 % (c) et 16.67 % (d).

Figure V-11: Fonction Dielectrique de LiNbO_3 pur et dopé au Cs. (a) Partie réelle. (b) Partie imaginaire.

Figure V-12: La variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde (nm) du LiNbO_3 pur et dopé au Cs.

Figure V-13: La variation de la conductivité optique en fonction de la longueur d'onde (nm) du LiNbO₃ pur et dopé au Cs.

Figure V-14: La variation de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde (nm) du LiNbO₃ pur et dopé au Cs.

Figure V-15: Estimation de la bande interdite d'énergie optique et de l'énergie d'Urbach pour le LiNbO₃ pur.

Figure V-16: Tracé de $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ pour l'estimation de la bande interdite d'énergie optique pour LiNbO₃-Cs.

Figure V-17: Tracé de $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ pour LiNbO₃ dopé au Cs, à partir duquel l'énergie d'Urbach peut être obtenue.

Figure V-18: Coefficient Seebeck pour LiNbO₃ pur et dopé au Cs.

Figure V-19: La conductivité électrique (a) et la conductivité thermique électronique (b) du LiNbO₃ pur et dopé au Cs.

Figure V-20: Le facteur de mérite ZT (a) et le facteur de puissance (b) du LiNbO₃ pur et dopé au Cs.

Liste des tableaux

Tableau I-1: Distances interatomiques et positions atomiques à température ambiante de LiNbO_3 non stoechiométrique.

Tableau III-1: Paramètres de réseau d'équilibre de LiNbO_3 correspondant à l'énergie totale minimale (sous déformation uniaxiale), l'énergie de Fermi et l'énergie de gap de LiNbO_3 contraint et non contraint.

Tableau III-2: Longueur de liaison calculée de Nb–O pour LiNbO_3 . L'unité est donnée en Å.

Tableau III-3: Paramètres de réseau d'équilibre de LiNbO_3 correspondant à l'énergie totale minimale (sous déformation biaxiale) et à l'énergie d'écart de LiNbO_3 contraint et non contraint.

Tableau III-4: Énergie de formation pour LiNbO_3 contraint et non contraint.

Tableau III-5: Énergie de gap pour LiNbO_3 contraint et non contraint en utilisant l'approximation PBE-GGA et HSE06.

Tableau IV-1: Les constantes de réseau optimisées et le volume de cellule unitaire de LiNbO_3 pur.

Tableau IV-2: Constante de réseau d'équilibre a (Å), c/a (Å), volume $V(\text{Å}^3)$, module de compressibilité B (GPa), et ses dérivées de pression B' pour les composés LiNbO_3 et $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ utilisant l'approximation PBE-GGA.

Tableau IV-3: La différence d'énergie entre les états ferromagnétiques et antiferromagnétiques ΔE , la température de Curie calculée (T_c) et énergies de formation pour les composés $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x$.

Tableau IV-4: Bande interdite calculée pour le LiNbO_3 pur par rapport aux valeurs expérimentales et autres valeurs théoriques.

Tableau IV-5: Le gap semi-métallique calculé $G_{\text{HM}}(\text{eV})$ des états de spin minoritaires et le gap semi-métallique ferromagnétique $G_{\text{HMF}}(\text{eV})$ pour les composés $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

Tableau IV-6: Énergie de fractionnement de champ cristallin calculée (eV), énergies de fractionnement d'échange (eV), paramètre de fractionnement d'échange dd et pd (eV) en utilisant l'approximation PBE-GGA et TB-mBJ.

Tableau IV-7: Résultats calculés du moment magnétique total et du moment magnétique local pour les composés $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

Tableau IV-8: Dédoublément de spin de bord de bande de conduction et de valence calculé ΔE_c , ΔE_v et constantes d'échange $N0\alpha$, $N0\beta$ des composés $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ pour toutes les concentrations.

Tableau V-1: Energie de formation pour le LiNbO_3 pur et dopé au chalcogènes.

Tableau V-2: Bande interdite pour le LiNbO_3 pur par rapport aux études expérimentales et autres études théoriques.

Tableau V-3: La bande interdite calculée E_g (eV) pour différentes concentrations de LiNbO_3 dopé.

Tableau V-4: Energie de formation pour le LiNbO_3 pur et dopé Cs.

Tableau V-5: La bande électronique interdite du LiNbO_3 pur et dopé au césium selon différentes concentrations.

Introduction

1. Contexte général

Le niobate de lithium (LiNbO_3 ou LN) a suscité un grand intérêt en tant que futur matériau fonctionnel grâce à ses excellentes propriétés ferroélectriques, photoréfractives, électro optiques, piézoélectriques, photocatalytiques et conductrices des ions. Par conséquent, Les propriétés mécaniques, structurelles, optiques et électroniques de LN et ses applications ont été compilées dans plusieurs publications à la fois expérimentales et théoriques [1][2][3][4]. Ces différentes propriétés permettent différents applications de technologies. C'est un excellent matériau pour la fabrication des mémoires holographiques , des modulateurs optiques de phase et les ondes acoustiques, ou convertisseurs de fréquence dans les systèmes de télécommunication [5][6][7][8] .Il est également utilisé dans les générateurs de deuxième harmonique. Les technologies de communication modernes ont certaines unités de base telles que le système de fibre optique et principalement composées de LiNbO_3 [9]. Les dommages optiques induits par laser, également connus sous le nom de photoréfraction, ont été observés pour la première fois dans les cristaux de LiNbO_3 et LiTiO_3 . En bref, différents matériaux optiques sont conçus à base de matériau monocristallin tel que LiNbO_3 . Le LN est considéré comme un composé diélectrique, il a été décrit et fabriqué de manière exhaustive pour la première fois par le Laboratoire de Bell [10], et sa structure monocristalline est synthétisée à l'aide du procédé Czochralski[11][12]. Ces propriétés impressionnantes en font de LiNbO_3 un matériau préféré dans les applications optoélectroniques et photoniques. Une autre application du niobate de lithium est le stockage holographique, basé sur les dommages optiques réversibles ou irréversibles du niobate de lithium, qui permet la réalisation de mémoires holographiques de grande capacité.

Malgré le développement énorme dans la technologie de la pérovskite semi-conductrice LiNbO_3 , cependant ce matériau a généralement une absorption lumineuse limitée en raison de sa large bande interdite et sa conductivité optique insuffisante (comportement des semi-conducteurs). Aucune solution satisfaisante n'a été proposée jusqu'à présent. La large bande interdite de LiNbO_3 peut être réduite en modifiant la composition du matériau, modifiant ainsi les propriétés de la structure électronique. En parle alors sur les méthodes de dopage qui sont devenues des points chauds dans la recherche de nouvelle propriété de LiNbO_3 , également l'ingénierie de contrainte est un outil potentiel pour modifier les positions atomiques et la formation de défauts. Cette dernière peut ajuster la structure électronique et

les vibrations du réseau. Les structures et les transformations de phase, ainsi que les propriétés chimiques et physiques peuvent également être affectées par effet de la contrainte. Ces deux techniques fabuleuses démontrant un effet significatif sur les propriétés optiques, électroniques, magnétiques, structurelles, thermodynamiques et thermoélectriques du cristal LN .notamment pour des applications dans des dispositifs optoélectroniques, des cellules photovoltaïques, et dans le domaine de la spintronique.

Parallèlement à cette évolution technologique importante, les dernières soixante années ont été accompagnées d'un développement des méthodes ab-initio très important, qui ne s'appuie sur aucun paramètre accordable expérimentalement et de ne considérer que les propriétés à l'état fondamentales des composés étudiés, c'est-à-dire numéro et position atomique, etc. L'approche des premiers principes, dite "ab-initio" (signifiant du tout début), est une méthode de simulation et de modélisation les plus reconnues dans la recherche sur les matériaux à l'échelle atomique, elle fournit des informations détaillées sur les origines microscopiques des propriétés des matériaux, notamment la ferroélectricité et l'antiferroélectricité. Les approches de modélisation numérique sont une méthode de comprendre les matériaux facilement, simplement, efficacement et très rapidement.

De plus, ces techniques sont constamment mises à jour pour s'adapter à la vitesse et à la capacité des mémoires des ordinateurs. Ils sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité noté DFT [13]. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (full-potential linearized augmented plane wave « FP-LAPW ») est l'une des méthodes les plus efficaces et les plus précises pour calculer la structure électronique de l'état fondamental, de l'état de transition et de l'état excité dans la matière condensée. Le package WIEN2k est l'un de ces codes qui est constamment mis à jour, s'adaptant à la vitesse et à la capacité de mémoire de l'ordinateur pour suivre le développement de la recherche scientifique[14]. Brièvement, dans cette thèse, nous sommes intéressées à l'étude des composés de LiNbO_3 dans la famille des oxydes ferroélectriques, du fait de leurs excellentes propriétés, nous utiliserons dans le cadre de la (DFT), la méthode (FP-LAPW), implémentée dans le code de simulation WIEN2k .Les propriétés thermoélectriques sont investigués à l'aide de la théorie semi-classique de Boltzmann , implémenté dans le code BoltzTraP. Ainsi les propriétés thermodynamiques ont été calculées par le modèle de Debye quasi-harmonique implémenté dans le programme GIBBS.

Basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les méthodes ab-initio, Inbar et Cohen ont étudiés les aspects de la non stabilité ferroélectrique par la méthode des ondes planes améliorées linéairement (LAPW) dans le LiNbO_3 stoechiométrique

[15]. Kohiki et al (1998) ont calculé la fonction EELF (Electron Energy Loss Function) par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) afin de les comparer aux résultats obtenus à partir du spectre de photoémission des rayons X[16]. Grâce au code ABINIT, Qing et Cohen ont appliqué la méthode des pseudopotentiels et de la dynamique moléculaire pour réexaminer l'origine de la pyroélectricité, qu'ils ont l'attribué au non harmonique changement de la structure cristalline avec la charge effective de Born sur les ions et la température, plutôt que sur le désordre de la polarisation avec l'augmentation de la température[17]. Mamoun, Merad et Guilbert (2013) ont étudié les propriétés optiques et l'énergie interdite du LN à partir de calculs ab-initio[18]. Moazzem Hossain (2019) a proposé une étude sur les propriétés structurelles, élastiques et électro-optiques du niobate de lithium [19]. Dans l'étude de SSA Gilania et al. (2020) la stabilité structurelle, la structure électronique, l'ingénierie de la bande interdite et les performances optiques de LiNbO_3 est calculé à l'aide du code CASTEP et en appliquant divers pressions sur le système[20]. Long Lin et al (2020) ont réalisé une étude du ferromagnétisme par la DFT, des structures électroniques et des propriétés magnétiques de LiNbO_3 co-dopé (Mn, Ga)[21]. Dans le but de bien s'approfondir sur les propriétés de LiNbO_3 , vu ces multiples applications, et en plus nous avons constaté qu'il y a un manques dans la littérature des études concernant le dopage et l'effet de la contrainte sur LiNbO_3 par des études DFT en utilisant notamment le code wien2k.

2. Objectif de la thèse

L'objectif principal de cette thèse de doctorat, réalisé dans le Laboratoire de la Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires « LaMCS*CI*», de la Faculté de Science Rabat, à l'Université Mohammed V, dirigé par le professeur Hamid Ez-Zahraouy, et sous le co-encadrement de la Professeur Naoual Bekkioui et du Professeur Mohamed Tahiri ,c'est l'étude des propriétés physique de LiNbO_3 pur et dopé par des éléments non magnétiques : Soufre(S), Sélénium(Se), Tellure(Te), Césium(Cs) pour une application photovoltaïque et des éléments magnétiques : Chrome(Cr), Fer(Fe) pour une application spintronique , et également sous effet de la contrainte uniaxiale et biaxiale de compression et de traction dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k , en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) , où le potentiel d'échange-corrélation a été traité par : l'approximation du gradient généralisée PBE-GGA, GGA+le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) et la méthode de la fonctionnelle Hybride HSE06 , pour aboutir à une compréhension parfaite des propriétés électroniques, structurelles, optiques et magnétiques du matériau LN , et pour élargir sa gamme d'application dans d'autre

domaine notamment l'optoélectronique ,l'effet photovoltaïque et la spintronique . De plus les propriétés thermoélectriques de ce matériau ont été explorées par le code BoltzTraP, en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann. Ainsi les propriétés thermodynamiques ont été investigué par le programme GIBBS, à l'aide du modèle de Debye quasi-harmonique.

3. Structuration de la thèse

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre présente l'état d'art sur le niobate de lithium : les diverses méthodes employées pour son élaboration, ses défauts intrinsèques et leurs modèles, sa structure, ses propriétés optiques, notamment l'effet photoréfractif et l'effet électro-optique, ainsi que ses propriétés physiques : La ferroélectricité, la pyroélectricité et piézoélectricité. Nous décrirons ensuite le principe de l'effet photovoltaïque, la notion d'énergie solaire et ses applications dans les panneaux photovoltaïques, les trois grandes étapes de la conversion photovoltaïque, la notion du semi-conducteur et ses différents types de dopage, les technologies des cellules photovoltaïques et ses limites d'applications. Suivie d'une vision globale sur la notion spintronique, ces applications, les quatre principaux fondements de la spintronique, la découverte de la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance colossale (MRC) et la magnétorésistance tunnel (MRT) qui sont considérer comme le début du domaine de la spintronique, et les matériaux utilisé pour les applications de la spintronique. Ce chapitre permet la compréhension de la base théorique de notre travail.

Le deuxième chapitre décrit les formalismes des calculs des propriétés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées a plein potentiel (FP-LAPW), ainsi ses différentes approximations : l'approximation LDA, GGA et ses versions implémenté dans le code Wien2k.

Les chapitre III, IV et V, faisons partie de la deuxième partie, qui présente les résultats obtenus et leurs interprétations. Le troisième chapitre décrit effet de la contrainte uniaxiale et de la contrainte biaxiale de compression et de traction sur les propriétés structurelle, électronique, optiques et thermoélectriques de LiNbO_3 par la méthode GGA-PBE et HSE06 .le quatrième chapitre décrit le dopage par des éléments magnétiques : le fer (Fe) et le chrome (Cr) et ses effet sur les propriétés : structurelles, magnétiques, électroniques et thermodynamique de LiNbO_3 , le matériau dopé avec ces éléments par différents pourcentages par la méthode GGA-PBE et GGA-mBJ présente un changement du comportement semi-conducteur a un comportement semi-métal .Ce qui est favorable pour une application dans la spintronique. Le cinquième chapitre décrit le dopage par des éléments non magnétiques : les

chalcogènes (S, Se, Te) et le césium (Cs) et leurs influence sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques par la méthode GGA-PBE et GGA-mBJ, l'énergie interdite est considérablement démunie avec l'augmentation de la concentration des dopants .Permettant une application de ces composé dopés dans le domaine photovoltaïque et l'optoélectronique.

Chapitre I :
Généralités et
Définitions

A. Etat de l'art sur le niobate de lithium

Les composés niobate de lithium (LN, LiNbO_3) ne sont pas généralement entièrement caractérisés par la formule chimique LiNbO_3 . En fait, la vraie composition cristalline de LN présente des défauts de lithium, qui sont la source de défauts intrinsèques au réseau. Les changements de composition et l'ajout de dopants ont un impact important sur les différentes propriétés physiques du cristal. Par conséquent, une connaissance du défaut structurelle est nécessaire pour comprendre le mécanisme de ses propriétés physiques. Cette première partie propose une vision détaillée sur la composition, la croissance, la structure, les défauts intrinsèques et extrinsèques des cristaux de LN. Les propriétés de la phase ferroélectrique est traité et la différence entre les phases paraélectrique et ferroélectrique est souligné. Nous décrivons ensuite brièvement, les différentes propriétés physiques de notre composé, notamment les propriétés optiques et les propriétés électriques.

I. Croissance des cristaux de LiNbO_3

1. Généralités

Le niobate de lithium (LiNbO_3 ; LN) est un composé fabriqué par l'homme, synthétisé aux laboratoires de Bell pour la première fois en 1949[22]. Depuis 1960, ses nombreux propriétés physiques en relation avec sa structure polaire (effets électro-optiques, piézoélectricité , propriétés optiques non linéaires et ferroélectricité) ont fait l'objet de nombreuses études ; dans les années 1966, la première série d'articles de revue a été paru [23][24][25][26][27], ainsi les recherches sur le LiNbO_3 ont été intensifiées en 1970 ,après la découverte de Glass sur l'effet photovoltaïque (PV) en 1975 [28].

Le célèbre livre sur les matériaux ferroélectriques de Lines et Glass [29] avait réservé une grande place au LN, ainsi le livre qui est consacré au LN seulement publié dans l'année 1978[30]. Grace à l'effet photovoltaïque, LN fait recourt à des propriétés photoréfractives (PR) particulières, et suscitent un intérêt particulier depuis la fin des années 1970 pour ses applications nombreuses (mémoires holographiques, filtres, guides d'ondes optiques et réseaux) et ses inconvénients en optique non linéaire (endommagement optique et défocalisation du faisceau). Ainsi, le LN est souvent présent dans les travaux réalisé sur la photo-réfractivité[31][32][33][34][35].

Depuis 1980, la croissance cristalline du niobate de lithium s'est affinée et développée, produisant des composés de grande taille (jusqu'à 4 pouces) pour des applications optiques et

électroniques, ainsi pour éliminer les lacunes intrinsèques supposés être responsables de l'effet PR.

Pour un examen approfondi sur les applications de LN , le lecteur est renvoyé à l'article de Weis et Gaylord [36] ou au livre de Volk[37].

2. Diagramme de phase

Des études sur LiNbO_3 ont montré plusieurs propriétés importantes de ce composé, telles que la biréfringence optique ,la température de Curie élevé et la dépendante de la composition[38]. Il est alors un composé non stœchiométrique dont leur phase existe dans une large gamme de compositions.

Le niobate de lithium est un composé appartenant au système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Son point de fusion correspondant à la composition stoechiométrique congruente est $T_{\text{fusion}}=1253^\circ\text{C}$. Lerner et al.[39] ont publié un diagramme de phase complet en 1968 mettant en évidence la présence de solutions solides de 48 à 50 % molaire de Li_2O à température ambiante.

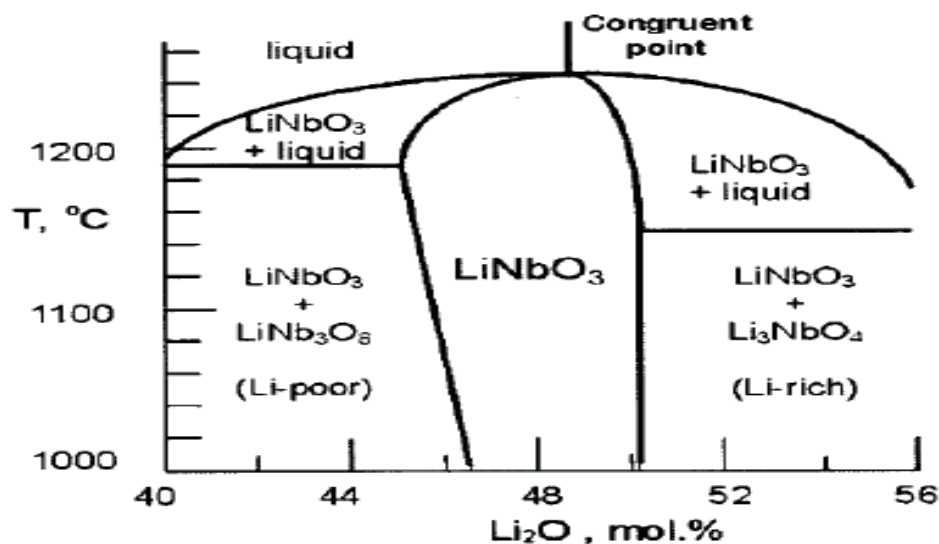


Figure I- 1:Le diagramme binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ Sous la pression atmosphérique et Domaine d'existence de LN [40]

La composition stoechiométrique de 50 % molaire de Li_2O est placée dans la limite du palier eutectique, à proximité du composé stoechiométrique LiNbO_3 comme montré sur la figure I-1 ci-dessus. Fait intervenant une autre phase solide Li_3NbO_4 .

Le niobate de lithium est la phase la plus étudiée du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Dans le diagramme de phase, LiNbO_3 est flanqué par Li_3NbO_4 (riche en lithium Li) et par LiNb_3O_8 (déficiente en Li). Les composés LiNbO_3 ont une composition congruente ($\% \text{Li}_2\text{O}= 48.45$ et

$\%Nb_2O_5=51.55$][41], et une composition stoechiométrique correspondant à ($\%Li_2O= 50$ et $\%Nb_2O_5=50$).

3. Composition congruent et stœchiométrique

Le niobate de lithium a une forte tendance d'être congruent, caractérisés par le déficit de Li dans les cristaux. Cela peut être expliqué par la raison que les liaisons Nb-O présentent un caractère moins ionique que les liaisons Li-O, se traduit par des ions Nb^{5+} qui sont plus liés au cristal que les ions Li^+ . Par conséquent, Li^+ migrent de manière facile pendant la croissance cristalline, entraînant un déficit de Li dans LN. généralement la composition intrinsèque est exprimé par l'une des expressions suivantes[37]:

✓ Le ratio Li/Nb :

$$R_j = \frac{[Li_2O]}{[Nb_2O_5]} = \frac{[Li]}{[Nb]} \quad (I-1)$$

✓ La fonction molaire de lithium :

$$X_j = \frac{[Li_2O]}{[Li_2O] + [Nb_2O_5]} \times 100 \quad (I-2)$$

[Li] et [Nb] désignent respectivement la concentration molaire de lithium et de niobium, "j" vaut "m" pour le bain (melt) ou "c" pour le cristal, la composition congruente varie de 48.35 à 48.68 mole% Li_2O selon les auteurs. Pour obtenir des composés quasi stœchiométriques ($X_c > 49,8$ mole% Li_2O) , il est nécessaire d'avoir un bain riche en Li et d'utiliser des techniques de croissances spécifiques[42].

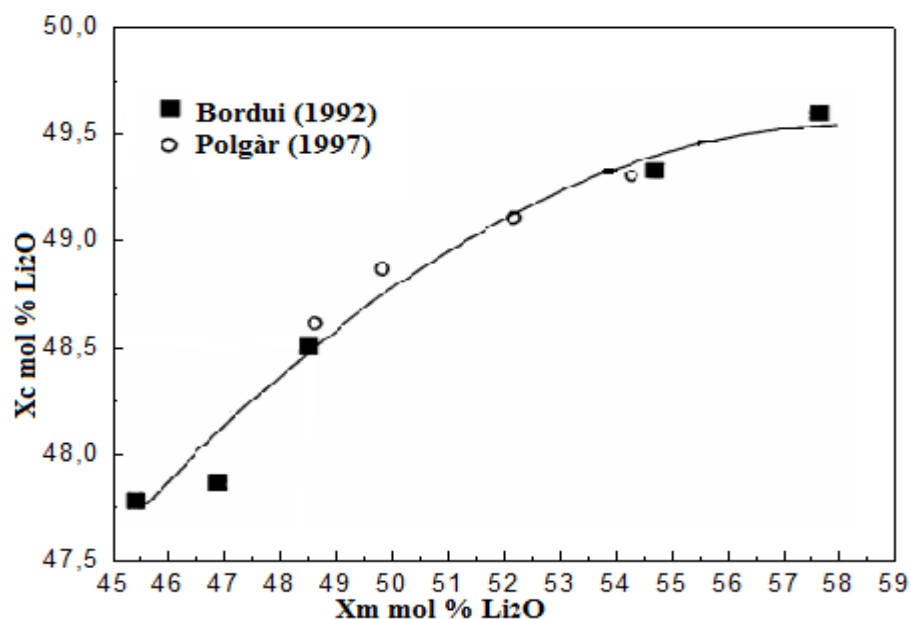


Figure I- 2:Relation entre X_c et X_m trouvé expérimentalement [37][42]

Deux compositions spécifiques sont définies : la composition stoechiométrique correspond à $X_c = 50 \text{ mole\% Li}_2\text{O}$ ($R_c=1$) et la composition congruente où X_m et X_c sont égaux. Selon divers auteurs, cette dernière composition contient 48,34 à 48,60 mole% Li_2O . Les écarts entre les valeurs publiées sont dus soit à des impuretés dans le matériau réactif, soit aux conditions de croissance, soit encore à la méthode de mesure utilisée.

La relation entre X_m et X_c est illustrée à la figure I-2, montrant une relation non linéaire. Il est à noter que les cristaux de composition quasi stoechiométrique ne peuvent être obtenus à partir du bain de niobate de lithium pur que si la teneur en lithium est très élevée. C'est pourquoi des techniques particulières sont généralement utilisées pour obtenir des cristaux stœchiométriques (méthode du flux, méthode VTE)[42].

4. Revue des différentes techniques de croissance

a. Croissance Czochralski

La plupart des cristaux actuellement disponibles dans le commerce sont obtenus par la technique de tirage de Czochralski. Il s'agit d'une technique facile à réaliser qui donne des monocristaux congruents avec une grande pureté, meilleure transparence, bonne homogénéité, grande taille et bonne qualité. Pour synthétiser LN, les poudres LiNbO_3 , Li_2CO_3 et Nb_2O_5 sont mélangées dans un bain de départ, et après fusion, on fait recourt à la réaction suivante[42]:



Le principe de cette technique est de fabriquer des cristaux par tirage à base des germes monocristallins en contact avec un bain qui contient une charge de poudre à l'état de fusion (voir la figure I-3).

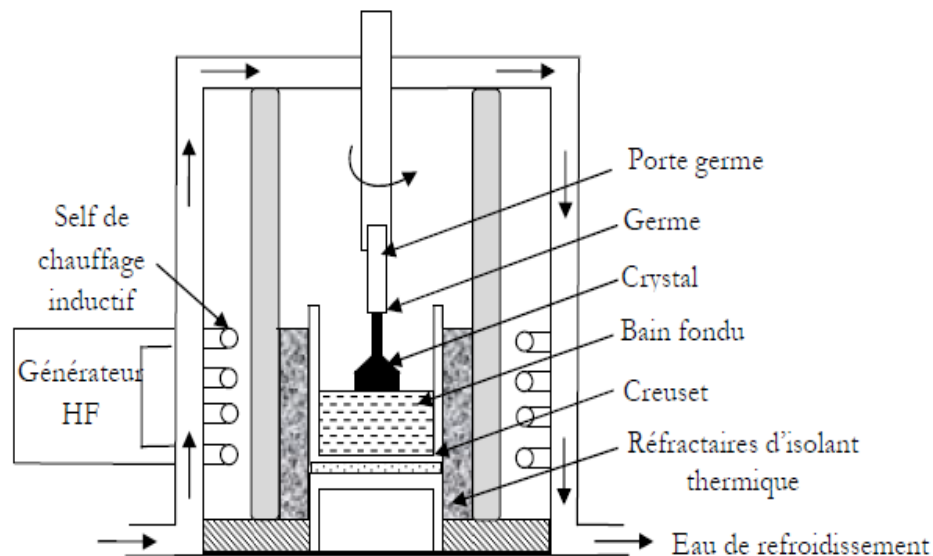


Figure I- 3:Montage de la méthode de tirage Czochralski[28]

b. La technique HTTSSG

Cette technique été développée par K. Polgar et al.[43][44]. Elle découle de l'observation de propriétés inhabituelles observées dans les cristaux dopés à 6 wt% de K₂O, qui contient une faible quantité de potassium, avec une composition proche à la stoechiométrie[45].La technique de croissance à partir d'un bain contenant du potassium doit être considérée comme une croissance en solution solide à haute température (High Temperature Top Seeded Solid Solution Growth : HTTSSG) plutôt que son nom "méthode Czochralski dopée K".En améliorant cette technique, les compositions cristallines obtenues sont les plus proches des rapports du ratio stœchiométrique $Li/Nb = 1$. Un processus de chauffage spécial est appliqué.

c. La technique VTE

la méthode VTE (Vapor Transport Equilibrium) [46][47] utilise des cristaux de LiNbO₃, congruente en général. Le composé initial est placé près d'une grande quantité de poudre de LiNbO₃ riche en lithium et le tout est chauffé à une température au voisinage de 1100°C. Des mécanismes de diffusion à l'état solide et de transport de vapeur se réalisent alors, et un équilibre entre le rapport $[Li]/[Nb]$ et celui la poudre se produit. Cette méthode permettra de produire des composés en toutes gammes de compositions. Généralement la taille du cristal fabriqué est de l'ordre du millimètre, permet d'obtenir de substrats de LiNbO₃ stœchiométriques (wafers) utilisé pour les guides d'ondes.

II. Structure cristalline de LiNbO₃

1. Modèle structural

a. Phase paraélectrique et ferroélectrique

Le niobate de lithium est non centrosymétrique dans la phase ferroélectrique de symétrie rhomboédrique, car il appartient au groupe d'espace (R3C) et au groupe ponctuel (3m). Ainsi, le cristal se transforme en phase paraélectrique [22][48] et devient centrosymétrique, pour des températures supérieures à la température de Curie T_c (pour le LN congruente vers 1210°C[23]),. A cette dernière phase, le LN est un ensemble de plans d'oxygène perpendiculaires à l'axe C. Nb⁵⁺ sont situés au centre de l'octaèdre d'oxygène (O²⁻), tandis que Li⁺ sont situé au centre du triangle d'oxygène (figure I-4-a). Le réseau se rétrécit en refroidissant la maille cristalline pour réduire l'espace pour les ions Li⁺ et Nb⁵⁺ au centre des octaèdres d'oxygènes. Il en résulte un décentrage des ions Li⁺ et Nb⁵⁺ qui s'est

avérée un peu décalée par rapport au centre d'octaèdre d'oxygène (figure I-4-b). Ce décentrage fait recourir à une polarisation spontanée dans le cristal.

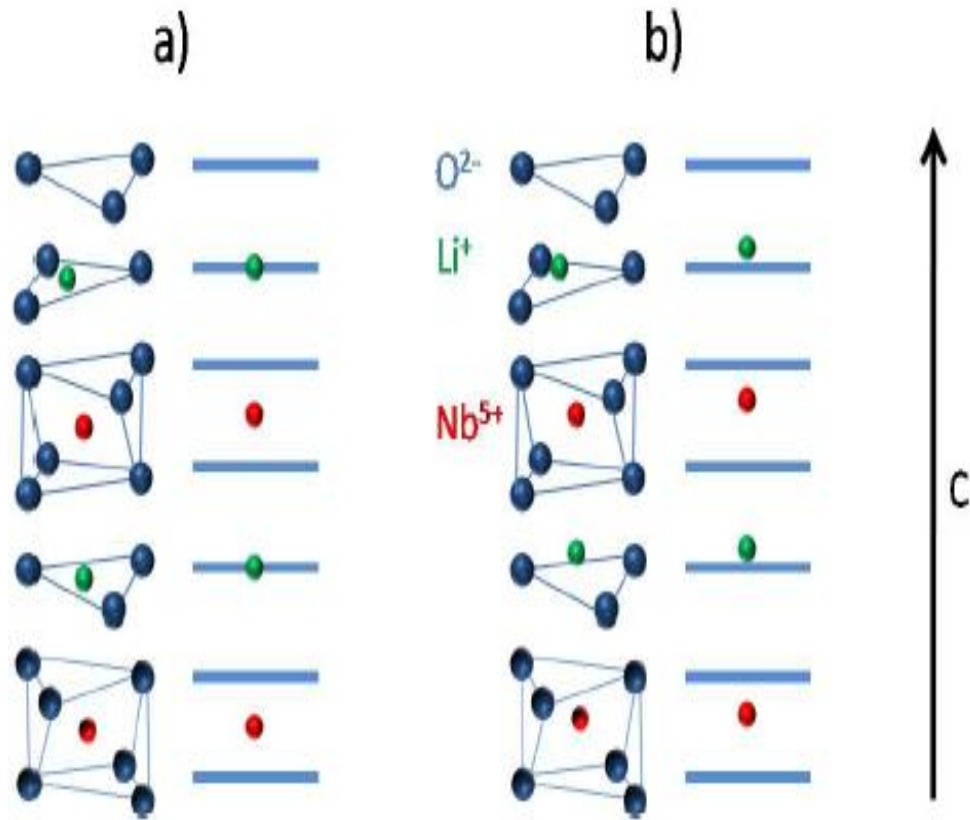


Figure I- 4: La phase paraélectrique (a) et ferroélectrique (b) de LiNbO_3 [49]

b. Maille conventionnelle et primitive

Pour les deux phases, le LiNbO_3 a une symétrie trigonale avec une transition $\bar{3}m \rightarrow 3m$, et il peut être modélisé par des cellules rhomboédriques ou des cellules hexagonales[36]. La maille primitive rhomboédrique possède deux unités formulaires de LN (figure I-5-a) et la maille hexagonale conventionnelle contient 6 plans continus d'oxygène (figure I-5-b).

Abrahams et al [25] ont déterminé les paramètres du réseau hexagonal ($a_H=5.148\text{\AA}$ et $c_H=13.863\text{\AA}$), pour le LiNbO_3 quasi-stoechiométrique à la température ambiante. A partir de ceux-ci, les paramètres du réseau rhomboédrique (a_R , α) peuvent être dérivés en utilisant la relation suivante :

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

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

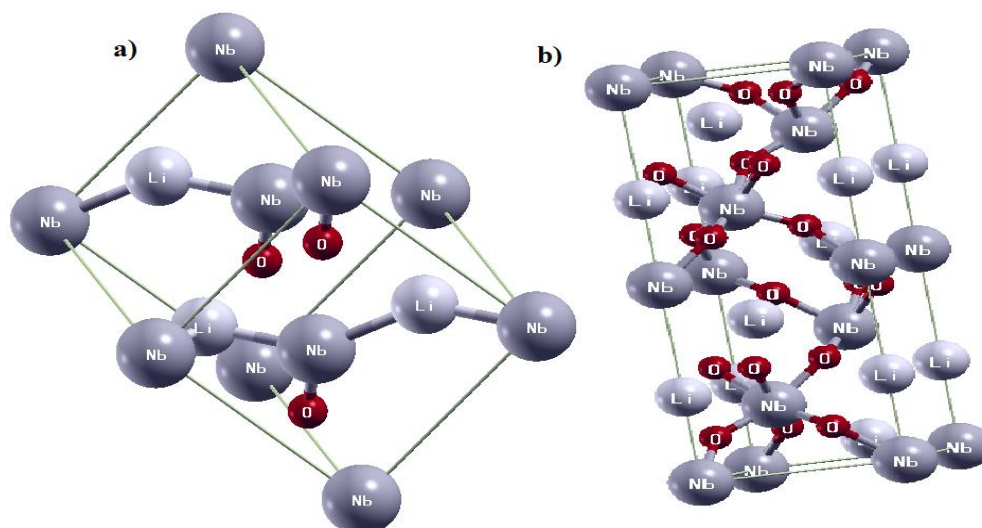


Figure I- 5: Maille rhomboédrique primitive (a) et maille hexagonale conventionnelle (b) du LN

2. Données structural

Les distances entre les atomes et les positions atomiques dans le réseau hexagonal des LiNbO_3 non stoechiométrique rapportées par Abrahams et al [25][26][27] sont données dans le tableau I-1.

Tableau I- 1: Distances interatomiques et positions atomiques à température ambiante de LiNbO_3 non stoechiométrique [25][26][27]

Positions atomiques			
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

III. *Défauts structuraux du LiNbO₃*

Les défauts ponctuels peuvent être l'absence d'atomes (lacunes), la présence d'atomes en excès hors du site du cristal (défauts interstitiels) ou encore des atomes étrangers (ou différents) remplacent les atomes du réseau (défaut substitutionnel).

1. *Défauts intrinsèques*

a. *Définition*

En cristallographie, les défauts ponctuels ne concernent que les nœuds isolés et ils sont des défauts dans la structure du cristal. Les cristaux de LN peuvent être synthétisés avec différentes compositions. Dans des compositions congruentes, le déficit en lithium va de 1,40 à 1,657 %. Ce défaut se traduit par la présence de concentrations relativement élevées de défauts intrinsèques. Compte tenu de la nature fortement ionique des liaisons, les défauts intrinsèques sont toujours chargés, et donc plusieurs défauts doivent coexister pour assurer la neutralité électrique du cristal[50]. Pour la compensation de charge, plusieurs modèles ont été donné dans la littérature : le modèle de lacune d'oxygène de Fay [38] , puis le modèle de lacune de lithium de Lerner[39], et enfin le modèle de lacune de niobium de Abrahams et Marsh[51][52].

b. *Modèle de lacunes d'oxygène*

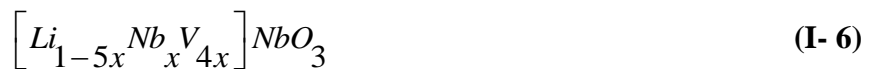
Selon le modèle de lacune d'oxygène initialement donné par Fay et al. [38] , ou la non-stœchiométrie était exprimé par la formule :



Où V_i est une lacune structurelle. La formule considère la neutralité électrique, où la charge des deux lacunes (charge -2) sur le site lithium est compensée par la charge d'une lacune (charge +2) sur le site oxygène. En d'autres termes, selon Fay et al.[38] des cristaux de LiNbO₃ apparaissent une carence en Li₂O. Lerner et col ont démontré une totale contradiction avec ce modèle par des mesures expérimentales de ces paramètres et ont proposé donc un modèle de lacune de lithium[39].

c. *Modèle de lacunes de lithium*

La compensation des charges est garanti dans ce modèle, par l'existence à la fois des lacunes de Li et d'antisites de Nb(Nb_{Li}), et la non-stœchiométrie est ainsi exprimé par l'équation[39]:



Et la valeur de x est donnée par la formule suivante :

$$x = \frac{2x_c - 1}{4x_c - 5} \quad (\text{I- 7})$$

Lorsque Nb est placé dans l'antisite de lithium (+1), sa charge (+5) crée un excès de charge (+4). Par conséquent, pour compenser Nb_{Li} , 4 lacunes de lithium doivent être ajoutées. Ce modèle a également été proposé par Smyth sur la base des résultats de conductivité.

Dans ce modèle, la non-stoechiométrie de LN peut être interprétée comme un excès de Nb^{5+} se substituant au niveau des sites des ions de lithium.

d. Modèle des lacunes de niobium

Le modèle dit de « lacune de niobium » donné par Carneval et Peterson [51], qui suppose l'existence d'antisite et les lacunes de niobium, est donné par l'équation suivante[51]:



Abrahams et March ont adopté et défendu ce modèle, qui a conclu (en se basant sur les paramètres de réseau) des lacunes d'oxygène qui sont présentées à des concentrations négligeables. Tandis que les lacunes de Nb (V_{Nb}) et les antisites (Nb_{Li}) sont les plus dominants

Les ions Li perdus sont remplacés par des ions Nb^{5+} , avec des lacunes sur les sites Nb pour compenser la charge. Dans le troisième modèle, on suppose que tout le désordre des lacunes du modèle précédent est transféré du sous-réseau Li vers le sous-réseau Nb : $V_{Li} \rightarrow V_{Nb} + Nb_{Li}$. Par conséquent, nous avons trouvé que 5 antisites Nb_{Li} ont 4 lacunes V_{Nb} .

On peut voir que les antisites de Nb et les lacunes de Nb qui en résultent assurent la neutralité électrique, mais la présence de lacunes de Nb de charge très forte est énergétiquement non stable. Abrahams et Marsh ont également démontré la validité de ce modèle en utilisant l'analyse aux rayons X[52].

2. Défauts extrinsèques

Le LN est un milieu d'incorporation volontaire (dopant) ou involontaire (impureté). Ce sont des éléments autres que les éléments qui composent le matériau, on parle de défauts extrinsèques.

a. Impureté

Les composés de $LiNbO_3$ ne sont pas purs complètement ; les impuretés est généralement issues du creuset ou de la poudre de départ, peuvent se mélanger au cristal au cours de leur croissance. Ils sont présents mais négligeable (~pm). Par exemple, le fer peut

être la source d'effets photoréfractifs résiduels dans LN [37]. Aussi l'hydrogène, qui forme des liaisons OH dans LiNbO_3 et il est également considéré l'origine de certaines propriétés physiques, telles que les dommages optiques [53] et la conductivité à l'obscurité[54]. Il affecte la diffusion du titane dans le guide d'onde[28][55]. L'hydrogène est incorporé dans des sites interstitiels ou dans des sites de lithium (permettant de réaliser les guides d'ondes par échange de protons).

b. Dopants

La préparation de la plupart de LiNbO_3 se fait sans l'ajout d'impuretés, or la nécessité d'utiliser les propriétés physiques de ces cristaux pour améliorer les performances de certains dispositifs a poussé les chercheurs de travailler sur différent type de dopage :

- Le dopage par des éléments comme : Fe, Mn, Cu, Cr...(les métaux de transition) est souvent traité pour trouver des composants photoréfractifs puissants pour le stockage de masse holographique en volume.
- L'ajout d'ions Mg^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} ou Sc^{3+} a pu augmenter le seuil de dommage optique du LiNbO_3 , rendant le matériau plus facile à utiliser dans les applications optiques non linéaires.
- L'ajout de terres rares (Nd, Er, Po,...) au LiNbO_3 a été utilisé pour les applications laser[56].

IV. Propriétés électriques de LiNbO_3

1. La ferroélectricité

La ferroélectricité est la capacité d'avoir une polarisation spontanée non volatile même en l'absence d'un champ électrique externe[28]. Pour LN, les dipôles élémentaires de la maille cristalline fait source de la polarisation spontanée. Donc la polarisation est une quantité caractéristique du ferroélectrique. Microscopiquement, la délocalisation du barycentre des charges négatives et des charges positives de la maille, a généré le moment dipolaire.

Cette figure montre l'évolution de la polarisation ferroélectrique avec le champ électrique appliqué. Cette polarisation spontanée P_s (ou rémanente) présente le moment dipolaire par unité de volume. La polarisation spontanée dans ce cas sous l'action d'un champ électrique de sens opposé à celui donné par le moment dipolaire peut changer de signe, dont la valeur est supérieure à la valeur du champ coercitif qui représente un champ interne à polarisation nulle. Cette possibilité d'inversion dans la polarisation rémanente permet de développer des diodes optiques et des mémoires non volatiles [57].

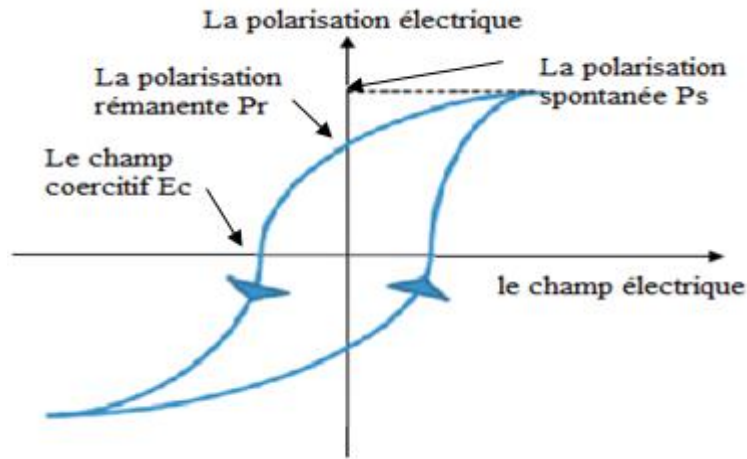


Figure I- 6:Cycle d'hystérésis pour un matériau ferroélectrique[49]

La polarisation des ferroélectriques est due à la transition de la phase paraélectrique à forte symétrie et à une phase ferroélectrique à faible symétrie (figure I-7). La température de transition est appelée température de Curie (T_c). La permittivité relative de ces matériaux varie avec la température selon la relation de Curie-Weiss[49]:

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_c} \tag{I- 9}$$

Avec C est la constante de Curie, T_c est la température de Curie. Cette variation est illustré dans la figure I-7[49].

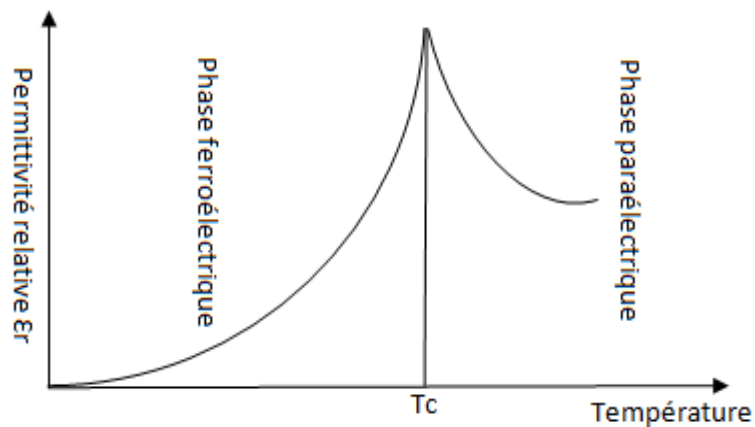


Figure I- 7:Variation de la permittivité diélectrique avec la température[49]

2. La pyroélectricité

La pyroélectricité est la production d'électricité par la chaleur. Dans les matériaux polaires comme le LN, la pyroélectricité dépend des changements de polarisation spontanés induits par les changements de température[58]. A une température inférieure à la température de Curie, ces composés sont en phase ferroélectrique, il y a donc là une propriété pyroélectrique et la polarisation spontanée n'est plus nulle. A une température supérieure à la

température de Curie, le matériau est en phase paraélectrique, il est donc non polaire à polarisation spontanée nulle, auquel cas ces matériaux ne présentent pas d'effets pyroélectriques.

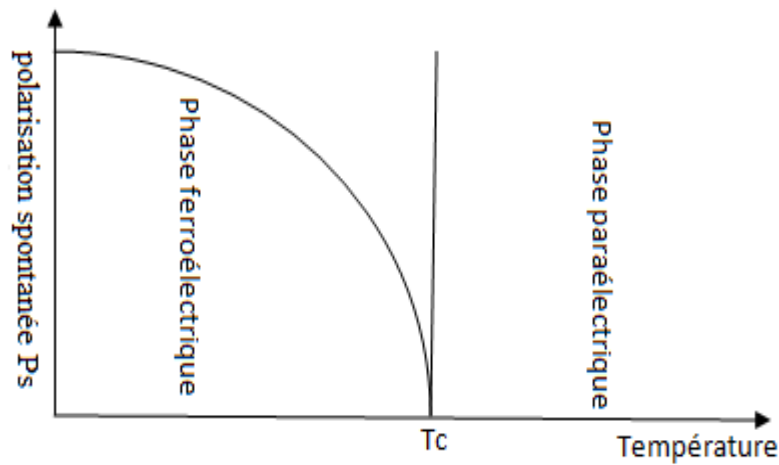


Figure I- 8:La polarisation rémanente en fonction de la température[49]

D'après la figure I-8, la polarisation spontanée diminue avec la température dans la phase ferroélectrique, puis disparaît à une température supérieure à la température de Curie (Tc), il devient alors paraélectrique, et la polarisation rémanente s'annule quel que soit la température.

Le champ pyroélectrique E^{pyro} est négligé souvent, mais important pour une illuminations intenses[59]:

$$E^{pyro} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{\partial P_s}{\partial T} \Delta T \quad \text{(I- 10)}$$

3. Piézoélectricité

La piézoélectricité c'est l'apparition d'une charge électrique à la surface d'un cristal sous effet d'une contrainte mécanique. Dans le cas de la symétrie C_{3v} de LN, la polarisation P due à la contrainte σ est décrite par l'expression suivante[36] :

$$P_i = \sum_{jk} d_{i,jk} \sigma_{jk} \quad \text{(I- 11)}$$

Où $d_{i,jk}$ les éléments du tenseur piézoélectrique et σ_{jk} les éléments du tenseur des contraintes.

La piézoélectricité est définie comme la polarisation électrique provoquée par des contraintes mécaniques d'un composé. Cet effet est réversible, dans ce cas il est appelé direct, inversement l'application d'un champ électrique extérieur provoque des déformations mécaniques : c'est l'effet piézoélectrique inverse.

V. *Propriétés optiques de LiNbO₃*

1. *Effet photoréfractif dans LiNbO₃*

L'effet photoréfractif est le changement local des indices de réfraction après des illuminations non uniformes. Cet effet est dû en général à la photo-excitation des charges, suivie de leur transport par diffusion ou effets photovoltaïques. Ce transport entraîne une distribution non uniforme des charges, ce qui fait une modification de l'indice de réfraction par le champ de charge d'espace E_{sc} . Pour un E_{sc} aligné le long de l'axe optique du composé, on a:

$$\Delta n_o = \frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E_{sc} \quad (\text{I- 12})$$

Et

$$\Delta n_e = \frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E_{sc} \quad (\text{I- 13})$$

Pour Les applications photoniques, holographiques et électro-optiques dans LiNbO₃, une compréhension et une maîtrise des transports de charge est nécessaire. L'effet photoréfractif dépend dans une large mesure des défauts extrinsèques et intrinsèques.

2. *Effet électro-optique dans LiNbO₃*

a. *Définition*

L'effet électro-optique (EO) est caractérisé par le changement d'indice de réfraction dû à l'effet d'un champ électrique[28]. Les molécules qui composent le cristal sont en équilibre, à un champ nul. Ainsi cet équilibre est modifié par l'application d'un champ électrique, un nuage d'électrons du champ électrique est apparu dans ce cas. La nouvelle position d'équilibre induit une modification de la polarisation, accompagné d'un changement de l'indice de réfraction. A partir de la dépendance de l'indice de réfraction en champ électrique, on distingue deux types d'effets électro-optiques : l'effet électro-optique linéaire ou effet Pockels, lorsque la variation de l'indice de réfraction est proportionnelle au champ appliqué, cela ne se produit que dans les milieux non centrosymétriques, et l'effet électro-optique quadratique ou effet Kerr, lorsque la variation d'indice de réfraction est proportionnelle au carré du champ appliqué[28].

b. *Effet électro-optique dans LiNbO₃*

Pour le niobate de lithium, bien que l'effet K_{err} soit présent, mais négligeable par rapport à l'effet Pockels[60]. Dans ce cas, les tenseurs électro-optiques linéaires (EO) et les

indices de réfraction sont écrits dans la notation de contraction de Voigt à la phase ferroélectrique par [61]:

$$r = \begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix} n = \begin{pmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_e \end{pmatrix} \quad (\text{I- 14})$$

En présence de champs électriques de composantes E_1 , E_2 et E_3 , l'ellipsoïde des indices est donné par l'expression (I-15) :

$$\left[\frac{1}{n_o^2} + r_{12}E_2 + r_{13}E_3 \right] x_1^2 + \left[\frac{1}{n_o^2} + r_{22}E_2 + r_{23}E_3 \right] x_2^2 + \left[\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3 \right] x_3^2 + 2r_{42}E_2x_2x_3 + 2r_{51}E_1x_1x_3 + 2r_{61}E_1x_1x_2 = 1 \quad (\text{I- 15})$$

Où x_1 , x_2 et x_3 sont les axes principaux du cristal à champ électrique nulle.

Cette équation s'écrit pour LiNbO_3 :

$$B_{ij}x_ix_j = 1 \quad (\text{I- 16})$$

Avec $B_{ij} = \frac{1}{\epsilon_{ij}}$ sont les composantes du tenseur d'imperméabilité.

$$\left\{ \begin{array}{l} B_{11} = \frac{1}{n_o^2} + r_{12}E_2 + r_{13}E_3 \\ B_{22} = \frac{1}{n_o^2} + r_{22}E_2 + r_{23}E_3 \\ B_{33} = \frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3 \\ B_{23} = r_{42}E_2 \\ B_{13} = r_{51}E_1 \\ B_{12} = r_{61}E_1 \end{array} \right. \quad (\text{I- 17})$$

Dans les matériaux électro-optiques, notamment en LN, le coefficient électro-optique dépend fortement de la fréquence du champ électrique, et la somme des contributions donne la valeur du coefficient électro-optique aux basses fréquences [62]. D'où :

$$r^T = r^a + r^i + r^e \quad (\text{I- 18})$$

$$r^a = r^T - r^s \quad (\text{I- 19})$$

$$r^i = r^s - r^e \quad (\text{I- 20})$$

r^a : Coefficient électro-optique qui correspond aux contributions acoustiques par effet de la déformation cristalline provoquée par l'effet piézoélectrique inverse.

r^i : Coefficient électro-optique lié à la contribution des fréquences intermédiaires ou ioniques due aux changements de la polarisabilité ionique du matériau.

r^e : Coefficient électro-optique des contributions à haute fréquence ou électroniques dues aux changements de polarisabilité électronique liés à l'effet du champ électrique appliqué.

Conclusion

Cette première partie présente l'état de l'art de LN; nous avons couvert certaines techniques de croissance. Avant toute utilisation industrielle, un large éventail des propriétés doit être appréhendé. La structure cristalline du LN, présente des défauts intrinsèques, comme les ions niobium dans les sites lithium, mais aussi des défauts extrinsèques, comme l'hydrogène, qui forme des liaisons OH dans le matériau. Les changements de composition et l'ajout de dopants ont un effet remarquable sur les propriétés physiques. Il est alors utile d'étudier ces différentes propriétés électriques, notamment les effets pyroélectrique et ferroélectriques en premier degré, et aussi les propriétés optiques les plus importantes du LN, on parle sur effet photoréfractif et électro-optique.

B. Application photovoltaïque

Les panneaux photovoltaïques contiennent des semi-conducteurs qui permettent de transférer la lumière solaire en électricité à travers un effet dite photovoltaïque. Cette deuxième partie présente les principales bases pour comprendre l'effet photovoltaïque. Par conséquent, nous aborderons d'abord quelques notions d'énergie solaire appliquée dans le domaine photovoltaïque. Les trois grandes étapes de la conversion photovoltaïque est décrite en détail, une discussion des différents types de dopage dans les semi-conducteurs sont présentées en terme de ce chapitre, également le principe de l'effet photovoltaïques, les différentes technologies de cellules photovoltaïques et ses limites d'applications .Enfin, nous nous concentrerons sur les caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque. Toutes ces notions sont nécessaires à la compréhension de ce travail.

I. Introduction

1. Généralités et Problématiques

La consommation mondiale d'énergie électrique à augmenter dans les dernières années du au développement industrielle. Or, l'essentiel de l'énergie électrique repose sur des combustibles fossiles qui sont non renouvelables, polluants, et émet les gaz à effet de serre avec une grande quantité. L'utilisation des énergies renouvelables est finalement inévitable.

Ces sources d'énergie sont inépuisables, propres et ont une émission faible de gaz à effet de serre. Il existe cinq types d'énergies renouvelables : le soleil, la géothermie, le vent, les chutes d'eau et la croissance des végétaux. L'énergie produite par le soleil présente la plus grande source d'énergie. Les cellules photovoltaïques (PV) sont l'une des technologies les plus utilisées pour récupérer cette énergie.

En pratique, la puissance d'un rayon solaire au sol est presque 950 Watt/m^2 [63]. Cette quantité reçue dépasse celle produite par les réserves mondiales de carbone, de pétrole, et de gaz naturel. Mais en tous les cas, cette énergie solaire doit être convertie en énergie électrique. Ce phénomène appelé l'effet photovoltaïque. La technologie de conversion photovoltaïque la plus couramment utilisée aujourd'hui est celle des cellules solaires en silicium, qui sont coûteuses à produire. Pour atteindre l'objectif d'une technologie photovoltaïque rentable, de nouveaux matériaux à moindre coût et plus performants doivent être explorés.

2. Historique

Dans l'historique du photovoltaïque, on note quelques dates [64][65]:

- *En 1839* : Edmond Becquerel découvre l'utilisation de la lumière du soleil pour générer des courants électriques dans les matériaux solides. C'est l'effet photovoltaïque.
- *En 1875* : Werner Von Siemens a publié sa recherche sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. Or avant la seconde guerre mondiale, cet effet est limité aux laboratoires.
- *En 1905* : Einstein découvre que l'énergie des photons est proportionnelle à la fréquence des ondes électromagnétiques. L'utilisation des panneaux solaires a commencé en 1940. Le domaine spatial nécessite de l'énergie sans combustible embarqué. La recherche sur le photovoltaïque s'intensifie.
- *En 1954* : Chapin, Pearson et Prince, Trois chercheurs américains, mettent au point un panneau solaire à rendement élevé.
- *En 1954* : Le premier panneau PV a été développée dans les laboratoires de Bell aux États-Unis, les chercheurs ont montré que la photosensibilité du silicium augmente par l'ajout des impuretés.
- *En 1958* : La fabrication d'une cellule solaire avec 9 % de rendement, et les premiers satellites alimentés par cette techniques ont été testé dans l'espace.

- *En 1973* : A l'Université de Delaware, la première maison alimentée par les panneaux photovoltaïques est fabriquée.
- *En 1983* : L'énergie photovoltaïque utilisée pour alimenter la première voiture qui a parcouru 4000 km en Australie.

II. *La conversion photovoltaïque*

Les trois grandes étapes de la conversion photovoltaïque sont [66]:

- ✓ La génération de la paire électron-trou : un éclairement sur le semi-conducteur par la lumière, une absorption de tous les photons incidents d'énergie supérieure à l'énergie de gap du semi-conducteur en raison des absorptions dans la lumière visible ;
- ✓ Séparation de la paire électron-trou dans les semi-conducteurs sans recombinaison ;
- ✓ La charge libérée par les électrodes des panneaux solaires est collectée.

Afin de comprendre le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques (des composants optoélectroniques), une exploitation des propriétés du rayonnement solaire et les caractéristiques du semi-conducteurs est nécessaire [67].

1. le rayonnement solaire

Le développement des panneaux solaires nécessite une compréhension de sa source d'énergie: le soleil, se comporte comme un corps noir à une température dépasse 5800 K. Il en résulte un pic d'émission de $0,5 \cdot 10^{-6} \text{m}$ avec une puissance égal à $60 \cdot 10^6 \text{W/m}^2$, et une puissance totale de $9,5 \cdot 10^{25} \text{W}$ [68]. En considérons la surface du soleil qui apparut et de sa distance à la Terre, cela se traduit par un éclairement moyen hors atmosphère de $1,36 \cdot 10^3 \text{W/m}^2/\text{ans}$.

Ce rayonnement dépend de plusieurs facteurs en relation avec la surface de la Terre : l'attitude et saison du site d'observation, l'absorption moléculaire dans les couches de l'atmosphère distingue et la condition climatique. Les gaz tels que (O_3) pour les longueurs d'onde inférieures à $0,3 \cdot 10^{-6} \text{m}$, le (CO_2) et (H_2O) pour les rayons infrarouges supérieurs à $2 \cdot 10^{-6} \text{m}$ qui absorbent l'énergie proche de leur énergie de liaison, provoquant ainsi des lacunes dans la région visible au sol. De plus, la présence de poussières et d'aérosols dans l'atmosphère entraîne une répartition de l'absorption sur la quasi-totalité du domaine spectral, entraînant une diminution complète de la puissance incidente. Pour unifier et comparer les performances des panneaux solaires développées dans les laboratoires à travers le monde entier, la notion d'Air Mass (AM) a été établie. Cette nouvelle notion quantifie par rapport au

zénith, la quantité de puissance absorbée par atmosphère en fonction de l'angle θ du soleil:

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (\text{I- 21})$$

Si le soleil est situé à zénith du lieu d'observation, $\theta=0^\circ$, $AM=1$: noté AM0 ce qui correspond au rayonnement hors atmosphère, principalement utilisé pour prédire la caractéristique cellulaire pour les propriétés spatiales. Le spectre standard le plus utilisé est AM1.5G, où G signifie global car il considère à la fois le rayonnement direct et diffus, tandis que AM1.5D ne considère que le rayonnement direct. L'irradiance de AM1.5G est de 970 W/m², or elle a été arrondie à 10³W/m². L'intensité I_D reçue à la surface de la Terre est trouvé à l'aide de l'expression empirique[68] :

$$I_D = 1,353 \cdot (0,7^{AM})^{0,678} \quad (\text{I- 22})$$

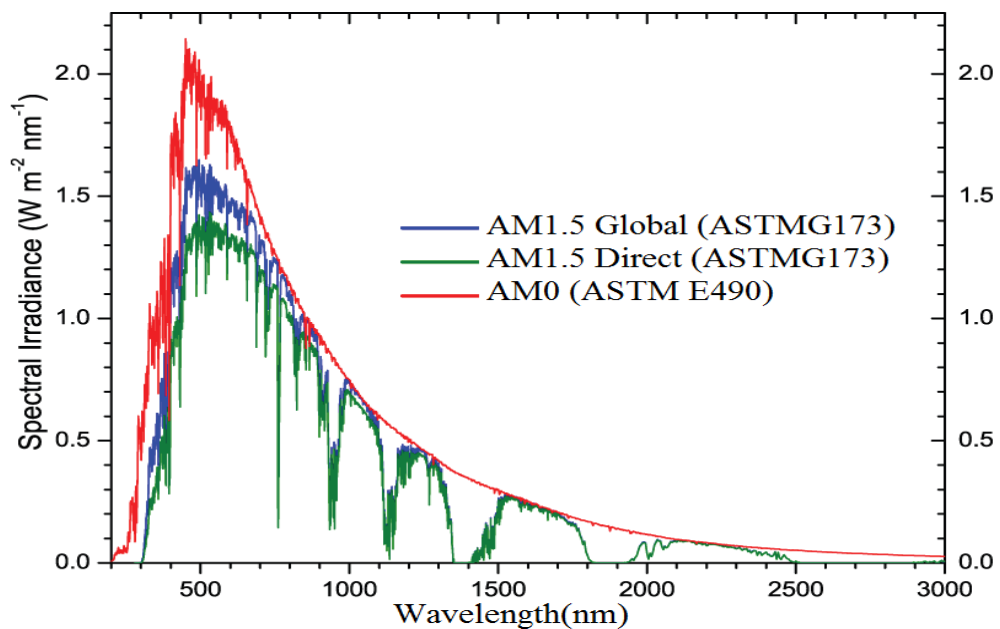


Figure I- 9: Spectres Solaires relevés selon la convention AM. Source NREL solar spectrum[69]

I_D en kW/m² pour les surfaces normales à aux spectres incidents. Les rayons AM1.5 et AM0 sont illustrés au schéma I-9.

Il semble que les parties les plus importantes du rayon solaire à la surface de la Terre impliquent les gammes visible et proche de l'IR. Cependant, l'irradiance telle que définie par AM ne considère pas la diversité de l'altitude du site et de la condition climatique. La terre présente alors une énorme différence dans la répartition de la puissance solaire : dans le nord de l'Australie et au Botswana reçoivent en moyenne 7 kWh/m²/jour de rayon solaire durant une année. En Europe occidentale, a environ 3 kWh/m²/jour, tandis que le sud de la Suède a moins de 1 kWh/m²/jour.

2. Les semi-conducteurs

La science physique des solides classe électriquement les matériaux en trois types, comme le montre le schéma suivant[70]:

- ➡ **Le Isolant** : le matériau dont la résistivité est généralement supérieure à $10^8 \Omega.m$ est considéré comme un isolant ; tels que le verre, le carbone (diamant).
- ➡ **Le métal** : Le matériau ayant la résistivité la plus faible à la température ambiante, généralement inférieure à $10^{-5} \Omega.m$, comme l'argent, le cuivre, l'aluminium, l'or, etc... Dans ce type de matériau, la conduction électrique est essentiellement réalisée par l'électron libre, dont la concentration est quasiment indiscernable au métal (de 10^{22} à 10^{23} cm^{-3}).
- ➡ **Le semi-conducteur** : un matériau intermédiaire à une résistivité variable de 10^{-3} à $10^4 \Omega.m$, conduit l'électricité par les trous et les électrons. Les semi-conducteurs peuvent être en deux types intrinsèques N et P dopés en impuretés, ce qui permet d'optimiser et de contrôler leur résistivité (sa conduction).

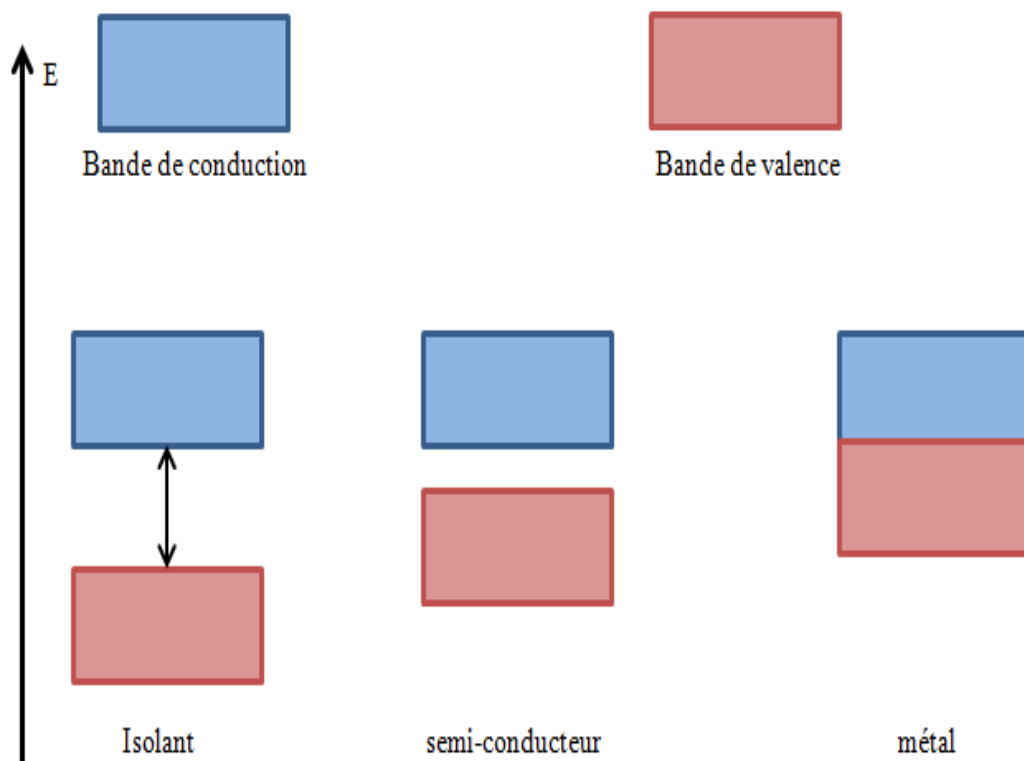


Figure I- 10: Le schéma qui représente l'énergie du gap d'un semi-conducteur[70]

3. Notion de Gap dans les semi-conducteurs

C'est la partie qui sépare les bandes de conduction et interdites et se divise en deux grandes catégories : gap directe et gap indirecte, comment montré dans la figure I-11 [71]:

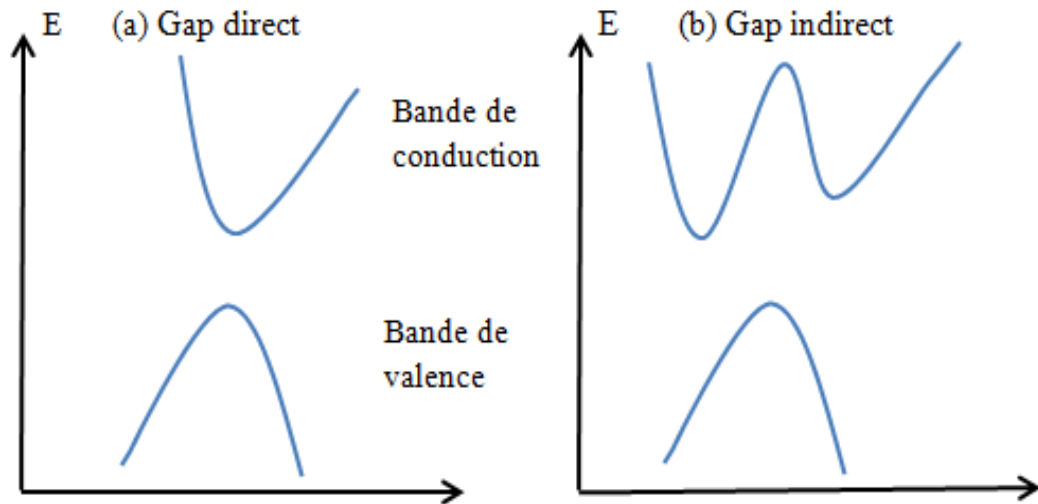


Figure I- 11: Absorption d'un photon dans un semi-conducteur; la structure de bande à (a): gap direct et (b):gap indirect

Pour les semi-conducteurs à énergie interdite directe, lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ont la même valeur du vecteur d'onde k comme montré sur la figure I-11 (a), donc les transitions entre la bande de conduction et de valence sont radiatives (émission spontanée).

Dans les semi-conducteurs à gap indirecte, le maximum de la bande de valence est décalé du minimum de la bande de conduction dans l'espace des k , les transitions de la bande de conduction à la bande de valence est accompagné d'un changement du vecteur d'onde k et sont donc de nature non radiatives comme illustré sur la Figure I-11 (b). Un élément très important pour les appareils électroniques : LED ; Light Emitting Diodes ; laser diode ; DLs; AOS ; amplifieur optique ; lasers Semiconductor ; solar cells ; TPV; photodiode ; PAD ; PSD[71].

Pour utiliser ce type de matériau (semi-conducteur), il faut améliorer la conductivité optique du semi-conducteur en y introduisant des quantités d'impuretés. Ce processus est appelé dopage. On précise le type de dopage en fonction des porteurs des charges major.

4. Les types de dopage des semi-conducteurs

a. Type N

L'injection d'une imperceptible quantité des atomes (de type donneur) joue le rôle d'impureté dans un composé donnant un dopage de type N où les porteurs majors sont des électrons. Lorsque la concentration des donneurs est très grand devant la concentration des accepteurs, le matériau dopé est de type N car la concentration des trous est inférieure à la concentration des électrons ($N_D - N_A > 0$) [72].

b. Type P

L'injection de petites quantités d'atomes (types accepteurs) agit comme des impuretés dans le matériau, entraînant un dopage de type P, dans lequel les porteurs majeurs sont des trous. Les matériaux dopés de type P lorsque la concentration des accepteurs est très grande devant la concentration des donneurs car la concentration des électrons est inférieure à la concentration des trous ($N_A - N_D > 0$) [73].

c. Jonction P-N

La plupart des applications électroniques des semi-conducteurs doivent être à l'état dopé de ces matériaux, ainsi pour obtenir un dispositif électronique, que ce soit une diode, un capteur, un transistor, ou un panneau photovoltaïque, un contact doit être établi entre le type N et P, notamment le semi-conducteur type N et P pour avoir la base d'un composant électronique qui s'appelle la jonction PN. Elle permet des applications intéressantes des semi-conducteurs, telles que les applications photovoltaïques et solaires. La structure simple de cette jonction est présentée sur la figure I-12 [74]:

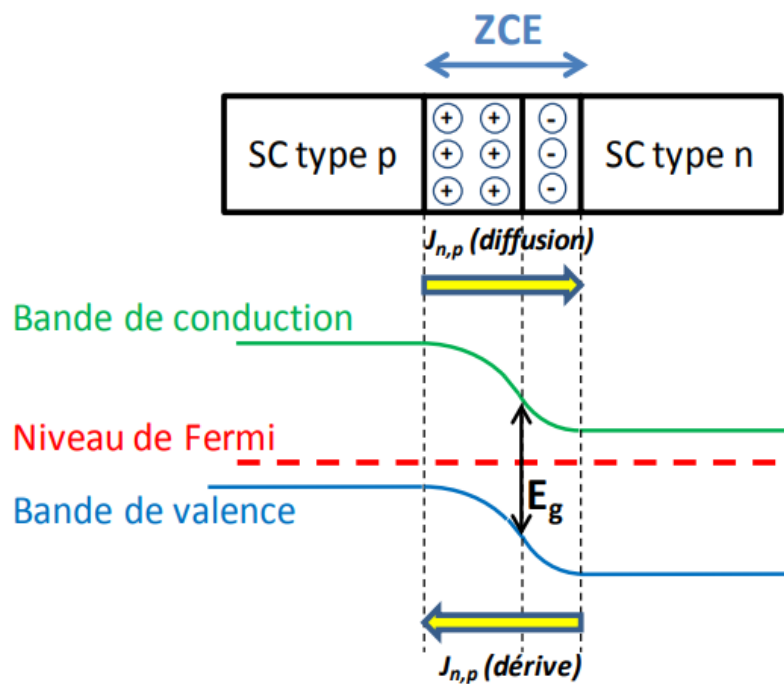


Figure I- 12: Illustration du diagramme de bande d'une jonction P-N à l'équilibre et son principe. La jonction P-N est un composant contenant deux régions (région dopé N et région dopé P)

Lorsque la région dopée N est contactée avec la région P, d'une part les électrons et les trous diffuseront automatiquement, et une région d'appauvrissement avec une concentration de porteurs libres presque nulle sera générée à la jonction. La longueur de la zone de déplétion

dépend de la tension électrique appliquée d'un côté et de la jonction d'un autre, plus la région est courte en distance, plus la résistance de la jonction est faible en valeur. Les panneaux photovoltaïques comprennent aussi une jonction PN de grande surface, où le champ électrique de la jonction sépare les électrons-trous générés par la lumière, ce qui constitue d'une base semi-conductrice de type P dopée localement, formant un « émetteur ». La différence de concentration électronique entre les régions P et N crée une tension de diffusion à la jonction de deux régions avec une conductivité de signe opposée. La tension de diffusion crée un champ primordial à la jonction, dans la Zone de Charge d'Espace (ZCE), la jonction P-N est un composant qui contient deux régions.

5. La recombinaison

Les applications des semi-conducteurs dans les composants électroniques, en particulier les cellules photovoltaïques, reposent sur deux principes très importants[75]:

- Maximisation de l'absorption lumineuse.
- Réduction de la recombinaison électron-trou

L'ajout d'impuretés joue un essentiel rôle dans l'étape de recombinaison. Les impuretés piègent les électrons (ou les trous), attirent les trous (ou les électrons) par attraction de Coulomb, conduisant à la recombinaison.

Il y a trois processus principaux de recombinaison des charges :

- Recombinaison radiatives ou bande à bande.
- Recombinaison Indirect de Shokley-Read-Hall (SRH).
- Recombinaison Auger.

III. Les cellules photovoltaïques

1. L'effet photovoltaïque

La conversion photovoltaïque, largement utilisée, est définie par la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique par un processus dans lequel la lumière est absorbée par un composé. Une partie de l'énergie de photons est transférée aux électrons par des collisions, lorsque le photon est absorbé, il arrache ensuite les électrons du matériau. L'électron était auparavant à des niveaux d'énergies inférieurs dans un état stable, puis transféré à des niveaux d'énergies supérieurs, traduit par un non équilibre électrique dans le composé, entraînant des paires électron-trou avec la même énergie électrique. En règle générale, les paires électron-trou reviennent à l'équilibre rapidement en convertissant leur énergie électrique en chaleur. De la même manière, l'énergie photonique qui ne peut pas toute

convertie en électricité, elle est alors absorbée par le composé sous forme d'énergie thermique. La température interne des matériaux qui composent le capteur photovoltaïque est proportionnelle à l'énergie solaire reçue. De nombreuses conditions qu'il faut réunir pour que cette conversion puisse produire, d'où le taux de conversion est très faible. Par conséquent, les effets thermiques dominent la plupart des capteurs, dégradant davantage leurs performances[76].

Même si les phénomènes thermiques sont secondaires devant les phénomènes électriques, la récupération d'une partie de l'énergie électrique ou de toute l'énergie électrique est le but principal des capteurs photovoltaïques sous forme de générateur ou de cellule. Dans les panneaux solaires par exemple, Ceci est fabriquées en combinant un semi-conducteur dopé P avec un autre dopé N (voir la figure I-13). L'énergie générée par l'absorption des photons dans le composé se traduit par la génération de paires électron-trou. Cette dernière réaction permet de crée une différence de répartition de charge, qui crée une différence de potentiel électrique, qui est l'effet photovoltaïque. Lorsque les deux types de composés sont associés pour former une jonction, cela permettre de restituer la charge avant qu'elle ne soit recombinée dans le composé qui redevient neutre. Le courant circulant aux bornes de la jonction PN est maintenu par ca présence.

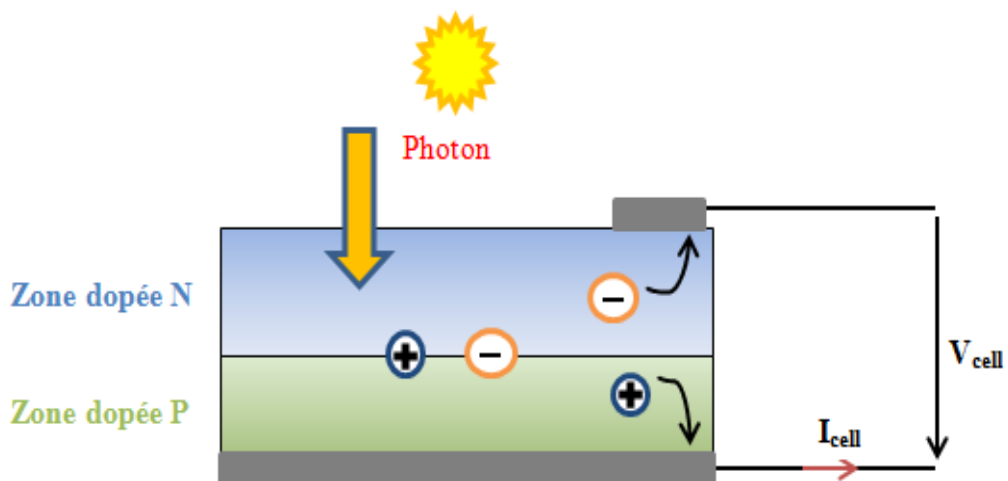


Figure I- 13: Le principe de la conversion photovoltaïque

Les panneaux solaires utilisent des semi-conducteurs pour collecter des paires électron-trou générées par des collisions de photons dans le composé. Or, selon le matériau utilisé, le nombre de photons utiles à absorbés varie. En fait, chaque semi-conducteur a une bande interdite spécifique. Les photons dont l'énergie est inférieure à cet écart, atteignant la surface du composé n'auront pas une énergie suffisante pour arracher l'électron, malgré la collision produite. De ce fait, le courant du capteur PV est très inférieur au nombre de photons

atteignant le semi-conducteur, car différentes conditions doivent être existées pour convertir efficacement l'énergie des photons en électricité (les énergies des photons qui arrivent sur le semi-conducteur, compatibilité des longueurs d'ondes du spectre solaire avec le composé, probabilité de la collision entre le photon et l'électron, épaisseur du composé, ...). Les concepteurs de capteurs photovoltaïques doivent faire un autre compromis. Si l'énergie interdite dans le composé est grande, le nombre de photons qui ont l'énergie suffisante pour générer un courant est assez faible, mais aux bornes de la cellule, la tension en circuit ouvert est très importante, ce qui est propice à l'utilisation de l'énergie électrique. Inversement, une faible énergie interdite à une tension plus faible à ses bornes, absorbe plus de photons. Cela a été traité par Quessier et Shockley[77]. La bande interdite d'environ 1,4 eV, correspond au rendement théorique de conversion maximal qui est égal à 31 %. En revanche, l'énergie interdite du silicium est la meilleure valeur pour former les cellules des capteurs photovoltaïques, non loin de la valeur optimale de 1,12 eV, de rendement maximum d'environ 29 %.

Le rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque, est le terme correspondant à la capacité des panneaux PV à convertir l'énergie des photons qui la frappent. Ces mesures sont maintenant normalisées. Par conséquent, les panneaux solaires sont testés par le fabricant à une température fixe de 25°C dans un rayonnement lumineux artificiel qui correspond au rayon de soleil typique AM1.5. Cette convention permet de standardiser les rendements écrits dans les notifications des capteurs pour les comparer. A 25°C, les cellules assemblées dans les modules PV ont reçu une puissance moyenne totale de 1000W/m² lors du test.

2. Les technologies des cellules photovoltaïques

a. Première génération: Silicium cristallin

Le silicium cristallin (Si) est le semi-conducteur, mise en œuvre dans plusieurs applications photovoltaïques. Il est sous trois types :

✚ Le silicium monocristallin de très haute pureté est généralement produit par la purification et fusion de région ou par la technique de Czochralski (CZ), qui permet de l'obtenir sous forme de lingots, pour le découper en ensuite en plaques avec une épaisseur d'environ $300 \cdot 10^{-6} \text{m}$, entraînant des pertes jusqu'à 50 %, et un rendement de 18% [78], mais toujours très cher.

✚ Le silicium polycristallin n'est pas aussi raffiné que le silicium monocristallin. Généralement Il est obtenu par la solidification dans une seule

direction. Les panneaux obtenues sont de rendement plus faible que le premier (15%) [79], or coûtent moins cher.

✚ Le silicium en ruban est obtenu en faisant passer des rubans de carbone dans un bain de silicium [80], déposant ainsi des films de polycristallin sur les rubans de carbone par adhérence. Une fois le charbon brûlé, On obtient des couches de silicium inférieures à $200.10^{-6}m$. Cette méthode nécessite une amélioration car le silicium fabriqué est de mauvaise qualité (mauvaise cristallisation, surface non uniforme, purification incomplète). Il convient également de noter que cette technique produit un rendement cellulaire d'environ 14%.

Malgré son succès notable, on s'attend à ce qu'il soit limité à moyen terme pour différent raisons:

✚ Les quantités de matériaux de base sont insuffisantes devant la baisse de prix attendue. Le silicium est aussi abondant, mais très cher à raffiner. Car il a une forte consommation d'énergie, l'offre en silicium grade solaire ne peut pas répondre aux demandes du marché.

✚ Une bande interdite est assez étroite pour le caractère indirect des transitions et le spectre solaire, lié au coefficient d'absorption optique faible.

b. Deuxième génération: α -Si, CdTe et CIS/CIGS

Cette génération des cellules est basée sur des couches minces de matériaux semi-conducteurs qui peuvent être déposées sur des substrats par des procédés physiques ou chimiques.

L'épaisseur de cette couche ne dépasse pas quelque dizaine de micromètre. La production des panneaux photovoltaïques en couches minces se divise en trois types:

- La filière du silicium amorphe (α -Si).
- La filière tellure de cadmium (CdTe) et sulfure de cadmium (CdS).
- La filière des composées chalcogénures à structure chalcopyrite basé sur CuInSe₂.

La filière du silicium amorphe (α -Si)

Les cellules solaires à base de silicium amorphe sont déposées directement sur des substrats de verre réalisés dans une chambre sous vide secondaire. Ces couches sont également obtenues par des plasmas à gaps élevés par rapport au gap de silicium cristallin. Le coefficient d'absorption lumineuse est 50 fois plus supérieur que celui du silicium cristallin, avec un rendement qui est de 10% [81].

La filière tellurure de cadmium (CdTe) et sulfure de cadmium (CdS)

Les cellules photovoltaïques à base de matériau CdTe possède un gap énergétique direct de l'ordre 1,5 eV avec un coefficient d'absorption élevé.

Le matériau CdTe (type p) est couplé avec CdS (type n) pour former une jonction p-n (hétérojonction). Le procédé a été étudié pour la première fois en 1960 [82] et les premières hétérojonctions en couches minces Cd/CdS/SnO₂/verre sont connues depuis 1969 [83] et en 1972 les premiers modules CdS/CdTe sont élaborés [83]. Le rendement des panneaux photovoltaïques à base de CdTe à l'Université de Floride est d'environ 16 %. Bien que le rendement soit bon, il présente quelques problèmes :

- la cellule est sensible à la vapeur d'eau.
- Le cadmium est toxique et polluant.
- Difficile d'établir des contacts ohmiques.

La filière chalcopirite basée sur le Cu-III-VI2

Cette filière est constituée de composés de chalcopirites à base de cuivre. Ils agissent comme des absorbeurs de la lumière solaire incidente. Ceux sont principalement les ternaires CuGaSe₂, CuInSe₂, CuAlSe₂. Ces matériaux présentent des propriétés électriques et optiques très satisfaisantes qui assurent un rendement élevées.

Les alliages CuInSe₂ ont été étudiés par Boeing et NEDREL aux États-Unis, Matsushita au Japon, et Siemens Solar et ZSW à Stuttgart, en Allemagne. Le rendement d'une cellule constituée de ce matériau est de 18,8 % [84]. Cependant, l'énergie de gap petite (1,04 eV) limite la tension en circuit ouvert, limitant ainsi le rendement des photopiles. Pour dépasser ces lacunes, des atomes de Ga qui remplacent partiellement In est étudiée aujourd'hui pour élargir significativement la bande interdite et augmenter le rendement des cellules solaires.

c. Troisième génération : photo-électro-chimiques

Cette génération comprend de nouveaux types de cellules solaires, qui sont basées sur des composés organiques hybrides. L'abondance de ces matériaux, leur faible coût et la technique de conception simple rendent cette technologie très attrayante. Répartis en trois catégories :

Les cellules à colorant de Gratzel

Ce type a été développées par Michael Gratzel en 1991 [85], dont l'idée était de créer un appareil inspiré de la photosynthèse végétale. Les cellules fonctionnent en piégeant les photons par des sensibilisateurs fixés sur des nanoparticules des semi-conducteurs attachées à

une électrode, qui sont toutes immergées dans l'électrolyte et encapsulées par la deuxième électrode.

Les cellules organiques

La cellule organique autrement dit la cellule en plastique, c'est une cellule photovoltaïque apparue dans les années 1990. Conçu pour réduire les coûts de production d'électricité. Il y a deux grands types de cellules solaires: polymères et organiques moléculaires.

Les cellules à pérovskites

Les pérovskites hybrides sont de nouveaux matériaux formés de parties organiques et inorganiques. Leur entrés officiel dans le domaine du photovoltaïque était en 2012 avec 12 % de rendement, suivi d'une augmentation rapide du rendement à 20 % en 2015[86]. Ces nouveaux matériaux promettent un bel avenir dans de nombreuses applications liées à notre vie quotidienne.

3. fonctionnement d'une cellule solaire

Les panneaux solaires sont des cellules qui convertissent le rayonnement solaire en électricité. trois mécanismes est responsable de cette conversion [87] :

- ❖ L'absorption des photons avec une énergie supérieure à l'énergie interdite par le semi-conducteur qui compose la cellule.
- ❖ La conversion de l'énergie photonique en électricité, traduit par la génération de paires électron-trou dans le composé.
- ❖ collection des paires générées dans l'appareil.

Ainsi, les matériaux qui composent les cellules photovoltaïques doivent avoir deux niveaux d'énergie et être suffisamment conducteurs pour permettre la passation du courant : les semi-conducteurs sont donc prometteurs pour l'industrie PV.

Pour la collection des paires générées, il faut un champ électrique qui permette la dissociation des paires électron/trou générées. D'où les jonctions PN sont les plus souvent utilisées. Le principe de fonctionnement des panneaux photovoltaïques est représenté sur la figure I-14. Les photons incidents génèrent des porteurs de charge dans la zone P et N ainsi que dans la zone de charge d'espace. Selon les zones , les photoporteurs se comportent différemment[88]:

- Dans les zones P ou N, les porteurs minoritaires arrivant dans la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique vers la zone P ou vers la zone N pour les

trous et pour les électrons respectivement, où devient majoritaires. Nous aurons un photo-courant diffusé ;

- Dans la zone de charge d'espace, les paires électron-trou générées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons iront vers la zone N et les trous iront vers la zone P. Nous avons une génération de photo-courant.

L'addition de ces deux zones donne lieu à un photo-courant I_{ph} des porteurs qui est proportionnel à l'intensité de la lumière.

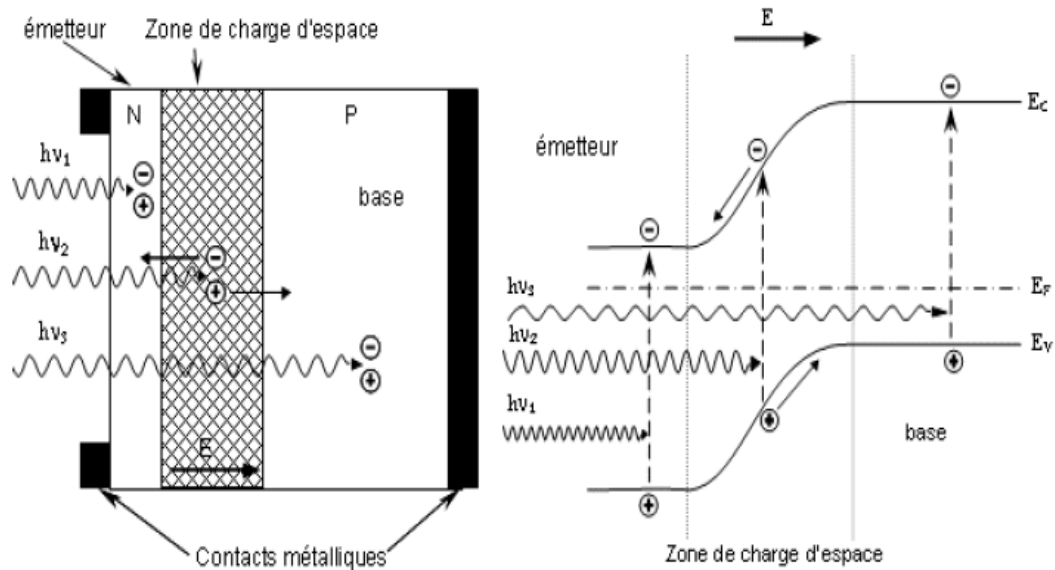


Figure I- 14: Structure (à gauche) et diagramme de bande (à droite) d'une cellule solaire. Les différentes zones ne respectent pas les dimensions [87]

4. Propriétés électriques d'une cellule PV

Le courant délivré sur une charge par un panneau solaire éclairée est donné par:

$$I(V) = I_{ph} - I_{obs}(V) \quad \text{(I- 23)}$$

Avec : I_{ph} : la densité de courant photo-généré et I_{obs} : la densité de courant d'obscurité. Pour une cellule solaire idéale, l'équation (I-23) est écrite comme:

$$I(V) = I_{ph} - I_s (\exp(qV/kT) - 1) \quad \text{(I- 24)}$$

Avec : I_s : courant de saturation de la diode, q : charge élémentaire, k : cte de Boltzmann.

Dans un panneau solaire, deux courants sont de sens opposé : le courant d'éclairement et le courant d'obscurité (courant de diode) qui est créé par la polarisation des composants. Les cellules sous l'obscurité ont les mêmes propriétés que les diodes. Sous intensité lumineuse, la caractéristique à l'allure est bien illustrée (voir la figure I-15).

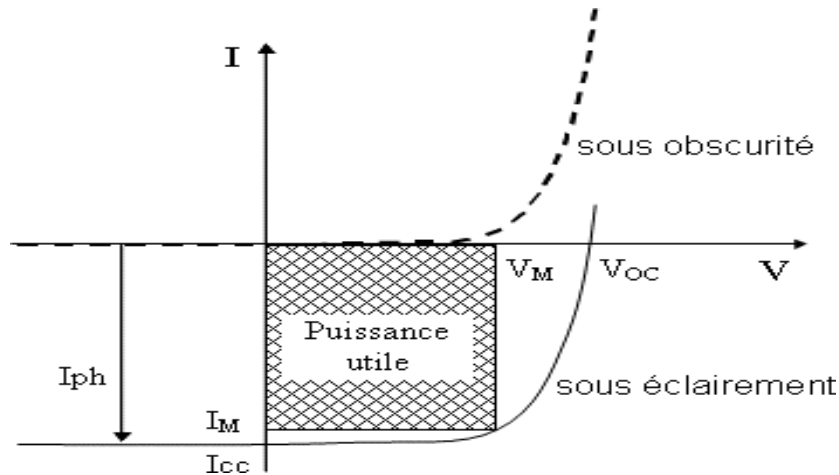


Figure I- 15: La caractéristique $I=f(V)$ sous éclairage et sous obscurité d'une cellule solaire.

Conclusion

Vu l'utilisation fréquente de l'énergie dans notre vie quotidienne et de ses sources importantes, en particulier les énergies renouvelables, la quatrième colonne du tableau périodique, en particulier le silicium sous ses différentes formes : cristal, amorphes et couche minces jouent un rôle primordial dans la technologie des semi-conducteurs, notamment pour les applications photovoltaïques, le principe de l'effet photovoltaïque et ses différentes technologies sont révélées et traitées en détails dans cette partie, ses notions sont nécessaires pour comprendre l'application photovoltaïque dans la partie des discussions .

C. Application spintronique

L'électronique de spin ou la spintronique ou encore la magnéto-électronique est une nouvelle technologie combinant deux notions : le magnétisme et l'électronique. Sous-jacent à ce nouveau champ se trouve le fait fondamental que les électrons ont une charge et un spin. D'après le principe de la spintronique, le spin de l'électron, et pas seulement la charge, sont contrôlés dans le fonctionnement du transfert d'informations dans les circuits. Dans cette troisième partie, nous donnons un aperçu du domaine de la spintronique à travers ces principes et quelques notions du magnétisme nécessaires pour comprendre ce travail.

I. Introduction

1. Définition et historique

L'électronique comprend l'utilisation de la charge électrique pour capturer, transporter et utiliser l'information. Pour un semi-conducteur, les électrons et les trous sont les deux types de charge. Cependant, en plus de leur charge électrique, ils portent également un moment

magnétique intrinsèque appelé le spin. Cette propriété n'est pas utilisée en électronique classique car les charges dans ce cas ont un spin quelconque, ce qui rend la moyenne du courant nulle. La spintronique propose d'investiguer cette propriété supplémentaire pour faire interagir le champ magnétique, le champ électrique, le courant et la polarisation, par exemple en commandant les courants pour interagir non plus avec des champs électriques mais avec des champs magnétiques. Cela permet d'imaginer des appareils plus performants en termes de fonctionnalités, de rapidité que de consommation.

La spintronique est à la source d'une explosion dans le monde informatique. En 1988, les équipes d'Albert Fert [89] et de Peter Grünberg [90] découvrent la magnétorésistance géante (GMR), qui est considéré comme le début de la spintronique.

2. Fondement de la spintronique

La spintronique est construite sur quatre axes principales[91]

a. L'asymétrie de spin des porteurs du courant

Dans un matériau, l'électron responsable sur le magnétisme et l'électron impliqué dans le transport électrique est le même. Dans un composé magnétique (Fe, Co, Ni et leurs alliages), les électrons de spin haut et de spin bas n'ont pas le même nombre. Du fait de cette variation, le moment magnétique macroscopique résultant est non nul. Dans le cas d'un matériau non magnétique (métal, isolant ou semi-conducteur) les électrons de spin up et de spin down sont de mêmes nombres.

b. L'approximation de Mott

Pour un métal, la diffusion due aux impuretés ou défauts du réseau et aux excitations collectives (phonons, magnons) sert à réduire le mouvement des électrons, générant ainsi une résistance électrique. Les collisions et d'autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant néglige l'effet de la probabilité de diffusion avec inversion de spin. En revanche, le spin d'un électron est conservé, ce qui signifie que deux électrons de spin up et de spin down permettent une conduction du courant de façon parallèle.

c. La diffusion dépendante du spin

Dans les métaux magnétiques, le nombre d'électrons de spin up et down est différent, ce qui signifie que la probabilité de diffusion varie selon que le spin de l'électron conducteur est parallèle (up) ou antiparallèle (down).

d. L'effet d'accumulation de spin

Un désaccord se produit à l'interface, quand un courant est injecté d'un composé magnétique à un autre non magnétique. Le matériau passe donc d'un état de non équilibre de

spin à un état d'équilibre, ce qui conduit à une zone de transition caractérisé par une diminution de l'asymétrie de spin. Ce qui conduit à une augmentation de la longueur de transition (longueur de diffusion de spin) en raison de la faible probabilité de diffusion par inversion de spin.

II. *Phénomène de la Spintronique*

William Thomson découvre dans l'année 1857, que certains composé changent de résistance sous effet d'un champ magnétique, cela veut dire que le champ magnétique peut entrainer une modification de la résistance du conducteur lors du passage du courant : c'est ce qu'on appelle la magnétorésistance. Il est donc facile de penser à un appareil capable de déterminer la valeur des champs magnétiques en mesurant les valeurs des résistances électriques. L'inconvénient de cette découverte est qu'ils ne peuvent pas modifier la résistance de plus de 5 %. Les différents recherches sur les composés ont découvert d'autres effets (la magnétorésistance colossale et à effet tunnel).

1. *La Magnétorésistance Géante (MRG)*

L'effet de magnétorésistance géante (GMR), qui est démontré en expérience dans une couche monocristalline en 1988 par les deux chercheurs Peter Grünberg et Albert Fert, et ils ont remporté le prix Nobel en 2007 [92].

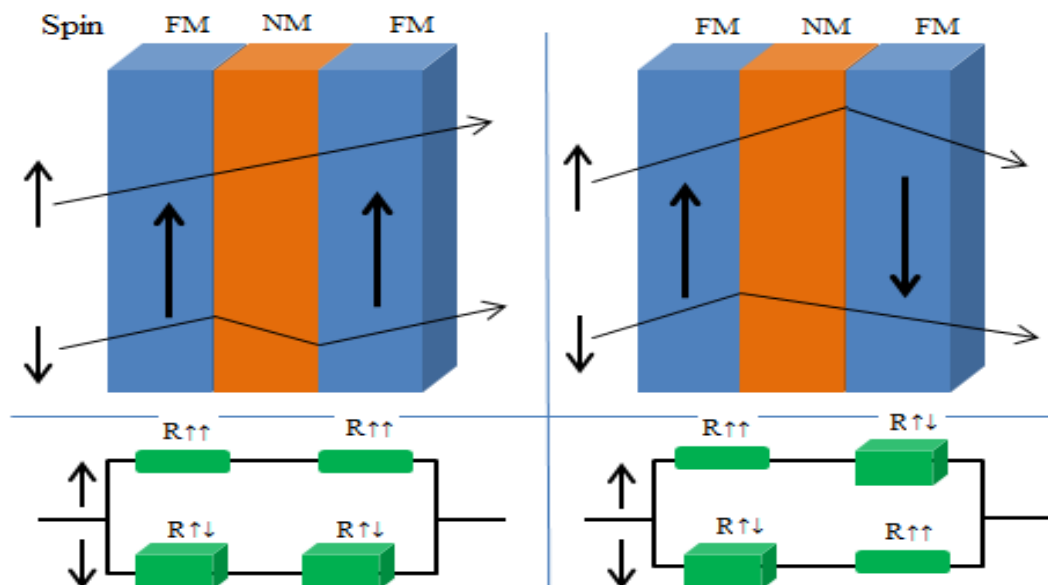


Figure I- 16: Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante(GMR)[91]

La magnétorésistance géante est un effet quantique observé dans la structure de couche ultra-mince composée d'une succession de plaques ferromagnétiques d'un matériau ferromagnétique et de couches non magnétique, appelées multicouches. Cet effet est

manifesté par une modification importante de la résistance obtenu sous l'effet d'un champ magnétique externe, provoquant une inversion d'aimantation, où l'aimantation respective des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche démunie fortement, une création alors d'un élément dont la résistance change avec l'intensité du champ magnétique ambiant (figure I-16). La technologie de lecture actuellement est un développement ultérieur de GMR. C'est une technique choisi pour détecter le champ magnétique, et le champ ultra-sensible dans l'aéronautique et l'automobile. La magnétorésistance géante est principalement utilisée dans le stockage et le traitement des informations.

2. La Magnétorésistance Colossale (MRC)

La magnétorésistance colossale (CMR), est une magnétorésistance intrinsèque découverte en 1989 par Kusters et al [93]. Ce phénomène est illustré en appliquant un champ magnétique colossaux et le matériau changeant sa résistance de manière radicale. Ce phénomène existe principalement dans les oxydes de manganèses, les manganites de type pérovskite. La magnétorésistance colossale et la magnétorésistance géante ont le même principe, la seule différence est que le MRC est obtenu sous l'action du champ magnétique colossale.

3. La Magnétorésistance Tunnel (MRT)

La magnétorésistance tunnel (MRT) est obtenue on remplaçant les couches métalliques non magnétiques dans MRG par des espaces isolantes. Cette couche isolante constitue une barrière énergétique pour les électrons de la bande de conduction, et l'électron peut traverser la barrière selon la configuration du matériau ferromagnétique par effet tunnel (Figure I-17), ce phénomène est expliquée seulement dans la mécanique quantique (interdite en physique classique).

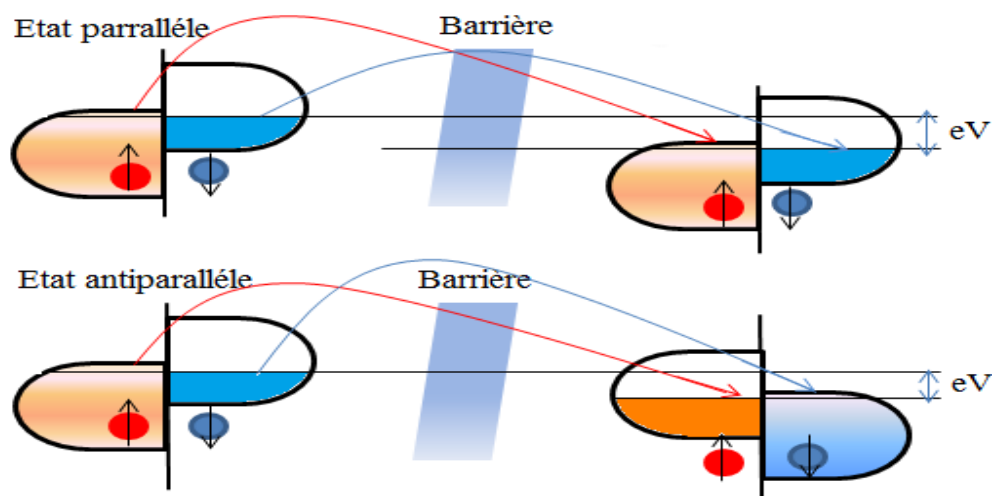


Figure I- 17: Principe de la TMR pour une jonction tunnel[91]

Cet effet a est remarqué pour la première fois à basse température par Michel Jullière en 1975 [94] dans une jonction magnétique semi-conductrice, ou le germanium est utilisé comme isolant et le fer comme couche ferromagnétique en 1995, après l'observation de la magnéto-résistance tunnel dans une jonction amorphe à base d'alumine à température ambiante, les jonctions tunnel ont relancé l'intérêt et ont véritablement explosé[94].

III. *Les demi-métaux ferromagnétiques*

1. *introduction*

Un problème important dans le domaine de la spintronique est de trouver des matériaux ferromagnétiques à forte polarisation de spin par rapport aux métaux conventionnels tels que le cobalt ou le fer.

Certains ferromagnétiques sont semi-métalliques, c'est-à-dire que l'asymétrie de spin dans le niveau de Fermi égal à 100 % [95], plus précisément, c'est un état de la matière, ou seulement pour certains électrons de valence la conduction est opérée, ces électrons sont appelés électrons de spin majoritaire. En d'autres termes, la structure de densité d'énergie d'un composé semi-métallique présente une non superposition entre les états de spin haut et de spin bas, avec un écart d'énergie au niveau d'énergie de Fermi (voir Figure I-18).

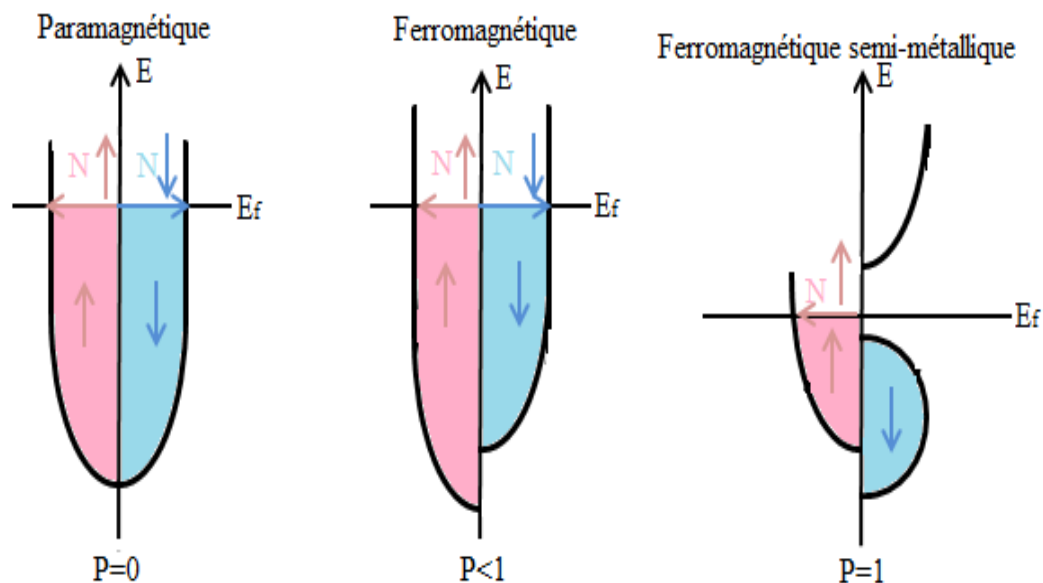


Figure I- 18: représentation de la densité et de la polarisation en spin d'un semi-métal à l'état ferromagnétique et paramagnétique

2. *la polarisation de demi-métal*

La polarisation de spin au niveau E_F est exprimée par la relation :

$$P = \frac{N^{\uparrow}(E_F) - N^{\downarrow}(E_F)}{N^{\uparrow}(E_F) + N^{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{I- 25})$$

Ou $N^{\uparrow}(E_F)$ et $N^{\downarrow}(E_F)$ sont les valeurs des densités d'états électroniques au niveau de Fermi E_F des électrons de spin haut et de spin bas respectivement. Au niveau de Fermi de ce composé, la densité d'état électronique de spin minoritaire est nulle, tandis que la densité d'état électronique du spin majoritaire n'est pas nulle, d'où une polarisation en spin de 100% est obtenue, selon l'expression (I-25). La semi-métallicité ferromagnétique est également observée dans les matériaux semi-conducteurs dopés avec des impuretés magnétiques.

3. semi-conducteurs magnétiques

a. introduction

Un semi-conducteur magnétique dans le cas idéal est caractérisé par une température de Curie élevée, une polarisation de spin de 100% (half-métal). Ce type de composé peut en effet être obtenu par deux techniques: (i) les semi-conducteurs magnétiques concentrés (CMS), obtenu en utilisant des alliages, tels que chalcogénure de chrome ou bien chalcogénure d'euporium et certain manganite, à concentration élevée d'atome magnétique (ii) les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) est obtenu en commençons par des semi-conducteurs classiques et puis remplacer les atomes non magnétiques par des autres magnétiques.

Le premier type est intéressant car elle fournit un alliage stable avec des propriétés magnétiques et électriques favorables. Mais, des solutions telles que la "barrière tunnel" sont difficiles à intégrer dans l'industrie actuelle des semi-conducteurs, qui sont en grande partie à base de silicium. En revanche, la deuxième solution assure une intégration relativement facile par principe, mais cette fois le problème vient de la difficulté de la conception et des propriétés du matériau envisagé. En effet, il est souhaitable d'incorporer des dopants magnétiques très peu solubles dans les semi-conducteurs, de sorte que la concentration à l'état d'équilibre est négligeable.

b. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

Un semi-conducteur magnétique dilué sont des matériaux semi-conducteurs classiques dopé par des métaux de transition[96], c'est-à-dire des ions magnétiques possédant une couche 3d ou une couche 4f partiellement remplies. Un semi-conducteur avec des propriétés optiques et électroniques intéressante combinées à un composé ferromagnétique avec des propriétés magnétiques, permettent d'intégrer des fonctions optiques, électroniques et

magnétiques dans un même dispositif. C'est l'un des thèmes en plein essor dans le domaine de la spintronique.

Plusieurs DMS étudiés présentent des propriétés semi-métalliques ferromagnétiques. Ces matériaux sont compatibles avec la technologie microélectronique actuelle. Ils présentent certaines caractéristiques intrinsèques: longue durée de vie des porteurs polarisés pour être transportés dans la gamme des centaines de nanomètres, polarisation et injection de spin efficaces.

Ces matériaux ont également des propriétés magnétiques intéressantes. Mentionnons également que le facteur de Landé important, qui quantifie le couplage entre les propriétés du champ magnétique extérieur et du spin, permet d'assurer le splitting Zeeman obtenu. Les caractéristiques liées au spin, comme la rotation de Faraday géante est amplifiée, et des champs magnétiques suffisamment faibles peuvent suffire à polariser complètement les porteurs de charge au niveau de Fermi.

c. Impuretés magnétiques : les métaux de transitions

Les métaux de transition (Cr, Mn, Fe, Co, Ti, V) peuvent incorporés les semi-conducteurs. Ces métaux sont caractérisés par la même configuration orbitale électronique, la principale caractéristique des métaux de transition (MT) étant la présence des couches orbitales d incomplètes, traduit par un moment magnétique localisé. Les éléments 3d ne se recouvrent pas est donc des éléments magnétiques ne forment pas des bandes séparées. D'autre part, les propriétés électroniques des bandes peuvent être modifiées par l'hybridation entre les états 3d et les états p de la bande de valence. Selon le type d'ions de transition (Mn, Fe, Co), les couches 3d sont divisées en niveaux $3d\uparrow$ entièrement occupés et en niveaux $3d\downarrow$ vides ou partiellement remplis. Le champ cristallin divise les niveaux d'énergie en états doublets e_g et un état triplement dégénéré t_{2g} . L'hybridation se produit alors entre l'état t_{2g} et l'orbitale p. En revanche, l'effet de cette hybridation au niveau de l'état e_g est très faible. La différence entre les MT apparaît dans le changement d'énergie des orbitales e_g et t_{2g} , qui est dû à l'occupation différente des niveaux d'énergie 3d.

Conclusion

La troisième partie du premier chapitre présente une vision globale sur la notion de la spintronique. Nous avons cité les quatre principaux fondements de l'électronique de spin : l'asymétrie de spin des porteurs du courant, l'approximation de Mott, la diffusion dépendante du spin et l'effet d'accumulation de spin. La découverte de la magnétorésistance géante (MRG), colossale (MRC) et tunnel (MRT) qui sont considérés comme le début du domaine de

la spintronique, entraînant une énorme révolution dans le monde informatique. On se concentre également sur différents matériaux utilisés pour les applications de la spintronique, notamment : le matériau ferromagnétique semi-métallique, le semi-conducteur magnétique et le semi-conducteur magnétique dilué, ces derniers types de matériaux permettent d'intégrer des fonctions optiques, électroniques et magnétiques dans un même dispositif. C'est l'un des thèmes en plein essor dans le domaine de la spintronique.

Chapitre II :
Théorie de la
fonctionnelle de la
densité

Ce deuxième chapitre, présente la base théorique des méthodes ab-initio utilisée dans cette thèse. Nous introduisons d'abord les différentes approximations de l'équation de Schrödinger pour la résolution de systèmes complexes. Ensuite, nous démontrons le principe de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est principalement construite sur l'approche de Hohenberg et Kohn et le théorème de Kohn et Sham. Nous utilisons différentes approximations (LDA, GGA) pour montrer comment les potentiels d'échange-corrélation sont traités. Nous donnons ensuite les formes du potentiel et les bases des fonctions d'ondes, notamment les Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (LAPW-PF), implémentées dans le package WIEN2k utilisé. Le code BoltzTraP, basé sur la théorie semi-classique de Boltzmann, ainsi le modèle de Debye quasi-harmonique implémenté le programme GIBBS sont traité brièvement.

I. *Historique*

1. *Introduction*

La caractérisation du comportement d'un composé a commencé avec le modèle Drude[97], qui a proposé une vision classique des électrons, basé sur la théorie de la cinétique des gaz appliquée aux électrons[98]. Ensuite ce modèle a été amélioré par Pauli en introduisant le concept de fermions. Fermi a poussé le résultat du principe d'exclusion de Pauli à une expression globale pour les statistiques dans le cas de particule indépendante[99].

Allons d'un système monoélectronique à un autre multiélectronique, l'équation d'état devient de plus en plus complexe, et plus difficile à résoudre selon les méthodes citées, il faut donc trouver d'autres formalismes pour mieux décrire les matériaux, d'où le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans les années 1967[100].

La "DFT" et les méthodes de calcul ab-initio sont devenues une condition nécessaire pour étudier de nombreuses propriétés dans la physique de la matière condensée. Un développement significatives a été réalisé dans la DFT au sien des dernières années, des implémentations de cette théorie aux outils informatiques, permet de modéliser des composés réels avec des moyens abordables et un temps de calcul rapide.

2. *Equation de Schrödinger*

L'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des cristaux périodiques à des échelles atomiques est l'un des thèmes fondamentales de la physique quantique[101]. Leur objectif est de prédire des effets nouveaux ou de construire de nouveaux cristaux et d'interpréter des mesures expérimentales. La problématique peut être

posée simplement au niveau microscopique grâce aux modèles théoriques proposés. Il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger qui décrit les systèmes cristallins périodiques. En fait, la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, permet de déterminer toutes les propriétés physiques d'un système composé des noyaux et d'électrons [102] :

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

Tel que \hat{H} est l'opérateur d'Hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde, E est l'énergie du système, \vec{R} et \vec{r} les coordonnées des noyaux et des électrons respectivement. Des solutions exactes à ce type d'équations sont encore impossibles, il sauf dans quelques cas simples comme les atomes hydrogénoïde ou la molécule H_2^+ .

Trouver une solution à ce système macroscopique à plusieurs corps (ou à N corps). Tel que les interactions des spins sont négligés, l'Hamiltonien peut s'écrire :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_{\vec{R}_I}^2}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II- 2})$$

Avec :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II- 3})$$

\hat{T}_N : Opérateur d'énergie cinétique du noyau.

\hat{T}_e : Opérateur d'énergie cinétique de l'électron.

\hat{V}_{Ne} : Opérateur d'énergie potentielle d'interaction coulombienne entre le noyau et l'électron.

\hat{V}_{ee} : Opérateur d'énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre les électrons.

\hat{V}_{NN} : Opérateur d'énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre les noyaux.

Ou encore on peut écrire :

$$\hat{H} = (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) + (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) = \hat{H}_N + \hat{H}_e \quad (\text{II- 4})$$

L'Hamiltonien électronique ne commute pas avec l'Hamiltonien correspondant à l'énergie cinétique des noyaux, puisque l'Hamiltonien électronique \hat{H}_e dépend des paramètres nucléaires. D'où, la fonction d'onde totale ne peut pas être écrite comme le produit de la fonction d'onde des noyaux et de la fonction d'onde des électrons. Différentes approximations couramment utilisées dans la méthode ab-initio permet la résolution de cette équation.

3. Résolution de l'équation de Schrödinger

a. L'approximation de Born-Oppenheimer

Comparé aux électrons, le noyau est très lourd (plus que 1836 fois). Par conséquent, leur vitesse est la plus faible. Born et Oppenheimer ont prouvé une approximation pour séparer le mouvement du noyau à celui de l'électron. En fait, quand le noyau bouge, les électrons répondent immédiatement au mouvement du noyau en occupant les états de cœur de ces configurations nucléaires. Ainsi, la position du noyau peut être considérée comme fixe et devient inchangée. Dans ce cas, leur énergie cinétique \hat{T}_N est initialement négligeable et leur énergie potentielle répulsive \hat{V}_{NN} devient constante.

Ce découplage entre la dynamique de l'électron et celui du noyau est nommé : approximation de Born-Oppenheimer (appelé adiabatique) [103]. Le terme adiabatique signifie que le mouvement du noyau est considéré comme suffisamment lent pour ne pas provoquer de transitions électroniques ; par conséquent, dans le cadre de cette approximation, les électrons et les noyaux n'échangent pas d'énergie [104]. Compte tenu de cette approximation, l'Hamiltonien de l'équation se réduit à l'Hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II-5})$$

Par conséquent, lorsque les noyaux sont dans une position \vec{R}_0 (fonction de \vec{r} connaissant \vec{R}_0), nous pouvons séparer la fonction d'onde en une fonction première pour les noyaux (fonction de \vec{R}) et la deuxième pour les électrons.

Il suffit donc de résoudre :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_N(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r} | \vec{R}) = \Psi_N(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r} | \vec{R}_0) \quad (\text{II-6})$$

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-7})$$

$$\text{Ou } : \Psi_e = \Psi_e(\vec{r} | \vec{R}_0) = \Psi_e(\vec{r})$$

Avec Ψ_e : la fonction d'onde des électrons et E_e son énergie.

Comme cette approximation sépare le mouvement des électrons du mouvement des noyaux, la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à un problème de comportement électronique, cependant il reste très compliqué en raison de l'interaction électron-électron. Par conséquent, ces simplifications ne sont pas suffisantes pour la résolution, nous avons donc recours à d'autres approximations.

b. L'approximation à un électron

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'approximation à un électron, consiste à généraliser les interactions entre les électrons individuelles et à considérer que chaque électron évolue dans le champ ou le potentiel moyen, produit par l'influence de tous les autres électrons. Ainsi, le problème de plusieurs électrons en interaction se réduit à un problème d'un seul électron. Cette approximation est appelé particules indépendantes car il n'y a plus d'interaction entre les deux particules. Toutes les approximations utilisant l'approche d'un électron est basé sur le modèle de particule indépendant, pour exprimer l'équation de Schrödinger monoélectronique:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II- 8})$$

Où $V_{eff}(\vec{r}_i)$ est le potentiel effectif qui contient l'interaction de l'i ème électron avec le noyau et avec les différents électrons, $\varphi_i(\vec{r}_i)$ c'est la fonction d'onde monoélectronique[105].

c. L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree est basée sur le concept d'électrons indépendants[106]. L'application cette approximation, permet de considérer notre composé de n électrons comme des électrons indépendants sans spin et sans corrélation, et chaque électron est soumis au champ moyen produit par le noyau et tous les autres électrons.

Par conséquent, la fonction d'onde Ψ_e se résume à :

$$\Psi_e(\vec{r}) = \prod_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II- 9})$$

L'énergie du système s'exprime avec cette approximation comme:

$$E_e = \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle = \langle \Psi_e | \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi_e \rangle \quad (\text{II-10})$$

$$E_e = \sum_i \left\langle \varphi_i(\vec{r}_i) \left| -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \right| \varphi_i(\vec{r}_i) \right\rangle + \sum_i \langle \varphi_i(\vec{r}_i) | V_{ext} | \varphi_i(\vec{r}_i) \rangle + \frac{ke^2}{2} \sum_{i \neq j} \left\langle \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j) \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j) \right\rangle \quad (\text{II- 11})$$

D'où :

$$E_e = T_e + E_{ext} + E_H \quad (\text{Tel que } k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}) \quad (\text{II- 12})$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique totale des électrons.

E_H : L'énergie de Hartree (énergie coulombienne entre les électrons).

E_{ext} : L'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Tel que:

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) = -ke^2 \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (\text{II-13})$$

Bien que les fonctions d'ondes donné par Hartree soit des solutions de l'équation (II-7), elle ne considère pas les propriétés de l'électron comme fermion et n'obéit pas au principe d'exclusion de Pauli, car il ne s'agit pas d'un échange antisymétrique entre les particules.

d. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [107] est une suite de l'approximation de Hartree pour inclure les symétries de permutations de la fonction d'onde conduisant aux interactions d'échange, dû au principe d'exclusion de Pauli, qui est dérivé du principe de Heisenberg, ou toutes les fonctions d'ondes des composés étudiés doivent être antisymétriques pour l'échange entre les particules. Par conséquent, Fock [107] a exprimé la fonction d'onde d'un système à n électrons sous la forme générale du déterminant de Slater par utilisation d'une combinaison linéaire des fonctions d'onde des électrons qui sont indépendants :

$$\Psi_e(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_n) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_n) \end{pmatrix} \quad (\text{II-14})$$

Ou $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ appelé facteur de normalisation.

Par conséquent, l'échange entre deux particules équivaut à l'échange entre deux lignes dans le déterminant ci-dessus, entraînant un changement de signe de $\Psi_e(\vec{r})$. Cela satisfait le principe d'exclusion de Pauli-Heisenberg car les fonctions d'onde de deux électrons ne peuvent pas exister dans le même état d'interaction spin-orbite.

Pour trouver $\varphi_i(\vec{r}_i)$ incluons le spin et l'orbitale qui donne l'énergie minimale, nous résolvons l'équation de Schrödinger en insérant l'Hamiltonien \hat{H}_e des quatre termes d'énergie et $\Psi_e(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater ainsi nous aurons :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) + V_X(\vec{r}_i) \right\} \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-15})$$

Où $V_{ext}(\vec{r}_i)$ est le potentiel externe, $V_H(\vec{r}_i)$ le potentiel de Hartree et $V_x(\vec{r}_i)$ est le potentiel d'échange exprimé comme:

$$V_x(\vec{r}_i) = -\int \frac{\sum \varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II- 16})$$

L'hypothèse antisymétrique de $\Psi(\vec{r}_i)$ conduit à un terme d'échange entre les électrons situés à \vec{r} et situé à \vec{r}' . La différence entre l'approximation de Hartree et celle de Hartree-Fock est due à ce terme d'échange. Dans l'approche de Hartree-Fock, chaque orbitale est exposée à un champ électrostatique moyen, et le paramètre d'échange reflète le changement d'énergie dû au deux électrons avec le même spin qui ne peuvent pas occuper la même position[28].

II. *Théorie de la fonctionnelle de la densité*

1. *Principe de la DFT*

Grace au théorème proposé par Sham et Kohn[108], la DFT a suscité une énorme curiosité aujourd'hui, et elle est devenu efficace à travers les approximations sur les fonctionnelles dans les états fondamentaux, pour un matériau réel avec plusieurs électrons. Les études de Thomas [109] et Fermi[110] sont à l'origine de cette théorie. Malgré que ces approximations ne soient pas bien adaptées aux calculs des structures électroniques, cette approche révèle le principe de cette théorie. Dans les premières études de Thomas et Fermi, le matériau est considéré comme un gaz homogène, ou les interactions électron-électron sont négligé, et son énergie cinétique est décrit en fonction de la densité (locale). Les effets d'échange-corrélation sont ignoré dans ce cas, qui se produit entre les électrons, mais ce erreur a été corrigée en 1930 par Dirac[111], traduit par une approche d'échange local. La DFT n'utilise que la fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ afin de caractériser toutes les propriétés d'un composé à l'état fondamental constitué d'électrons en interaction avec des noyaux.

2. *Théorème de Hohenberg et Kohn*

Le théorème de Hohenberg et Kohn à permet de rendre la DFT une méthode exacte pour les matériaux qui contient plusieurs corps, elle est construite sur deux théorèmes :

a. Théorème 1

➤ Enoncé : Le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est calculé à une constante près, de façon unique, pour les systèmes électroniques en interaction, par la densité électronique dans l'état fondamental $\rho(\vec{r})$.

➤ Illustration : Le résultat direct de ce théorème c'est que l'opérateur Hamiltonien est déterminé de manière unique par la densité électronique, de sorte que toutes les caractéristiques du système peuvent être calculées à travers ce dernier. La densité électronique exacte de l'état fondamental, détermine la valeur attendue de l'état fondamental d'un observable \hat{O} de manière unique.

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (\text{II- 17})$$

b. Théorème 2

➤ Enoncé : Pour un potentiel particulier $V_{ext}(\vec{r})$, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonction, et la densité ρ associée correspond exactement à la densité $\rho_0(\vec{r})$ à l'état fondamental.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II- 18})$$

➤ Illustration : Pour résoudre l'équation de Schrödinger il faut minimiser la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ c'est-à-dire $\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} = 0$.

Pour un matériau avec N électrons en interaction immergés dans $V_{ext}(\vec{r})$, l'énergie de l'état fondamental est donné par :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}[\rho(\vec{r})] + E_{e-n}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II- 19})$$

Avec :

$$F_{HK} = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II- 20})$$

$$E_{ext} = E_{e-n}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II- 21})$$

Les termes indépendants du système sont ensuite combinés dans la fonctionnelle de Hohenberg et de Kohn F_{HK} . Cela inclut la fonctionnelle de l'énergie potentielle des interactions entre les électrons et la fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons. Ces deux fonctionnelles ont des expressions inconnues.

Par conséquent, la solution de l'équation de Schrödinger peut être identifiée en utilisant $\rho(\vec{r})$ comme variable principale fournit par ces deux théorèmes. Mais ne permettent pas une construction de l'application $\rho(r) \rightarrow \Psi[\rho]$ pour déterminer F_{HK} .

3. Approche Kohn et Sham :

Les équations de Kohn et Sham [108], faisant de la théorie de la DFT une méthode pratique à appliquer. Ils permettent d'obtenir les densités électroniques des états fondamentaux. Kohn et Sham ont ajouté le concept d'un système imaginaire (fictif) de N électrons indépendants qui a une densité électronique dans son état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ égal à celle du système en interaction. Car l'énergie cinétique et potentielle de ce système fictif sont d'expressions connues. Choisir N systèmes électroniques sans interactions revient à résoudre les N équations mono-électroniques de Schrödinger. Ceci permet de réécrire les trois équations interdépendantes, appelée les équations de Kohn et de Sham :

➤ La 1^{er} définit le potentiel effectif ou émergent des électrons:

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{KS}[\rho(\vec{r})] = V_{ext} + V_H + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II- 22})$$

Avec :

$$V_H = \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' : \text{Est le potentiel de Hartree.}$$

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} : \text{Est le potentiel d'échange-corrélation.}$$

E_{xc} L'énergie d'échange et de corrélation, comprend tous les termes inconnus dans le composé (les effets de corrélation dus à la nature quantique des électrons)

➤ La 2^{ème} utilise le potentiel effectif dans les N équations mono-électroniques de Schrödinger afin d'obtenir $\varphi_i(\vec{r}_i)$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II- 23})$$

➤ La 3^{ème} montre comment obtenir la densité en partant de N fonctions mono-électronique $\varphi_i(\vec{r}_i)$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (\text{II- 24})$$

Cette approche conduit ainsi au processus dite la méthode du champ auto-cohérent(SCF): un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques est représenté par les équations de Kohn-Sham, qui peut être résolues numériquement selon le processus d'itération auto-cohérent. Le cycle d'auto-cohérence est initialisée avec une densité de départ arbitraire ρ_{init} , permet le calcul des diverses fonctionnelles de la densité. La valeur du potentiel effectif V_{eff} est calculée à l'aide de l'équation (II-22), après avoir déterminé les diverses fonctionnelles de la densité. Résolvez ensuite le système d'équations monoélectroniques (II-23). Ces solutions $\varphi_i(\vec{r}_i)$ permettent d'obtenir de nouvelles valeurs de la densité ρ . Le cycle est répété jusqu'à ce que tous les paramètres calculés convergent.

4. Fonctionnelle d'échange-corrélation :

La DFT n'est toujours pas applicable car le potentiel d'échange-corrélation est encore inconnu. Il faut donc estimer ce potentiel. Il existe deux principales approches: l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA) et l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation : GGA).

a. Approximation de la densité locale :

Kohn et Sham ont souligné , dans leur travail original [108] , que les matériaux peuvent être considérés comme un gaz des électrons homogènes. A l'intérieur de cette fourchette, les effets d'échange-corrélation ont un caractère local, d'où l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA). C'est une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ est l'énergie liée à l'échange et la corrélation de chaque particule d'un gaz des électrons homogènes de densité $\rho(\vec{r})$.

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) d^3\vec{r} \quad (\text{II- 25})$$

Ensuite, $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ est décomposée en deux termes. Chaque terme correspond aux énergies d'échanges locales et aux énergies de corrélations locales respectivement.

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) = \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) + \varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho) \quad (\text{II- 26})$$

$\varepsilon_x^{\text{hom}}$ Est exprimé analytiquement, mais $\varepsilon_c^{\text{hom}}$ est calculé en utilisant la méthode de Monte Carlo de Ceperley et Alder (CA) avec précision, paramétré dans plusieurs formes. LDA considère également que les distributions de densités ne change pas brusquement. Cette approximation est très utile pour les solides non homogènes.

La contribution des échanges électroniques dans l'approximation LDA se découle du terme correspond à l'énergie d'échange donnée par la formule Dirac[111].

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) d^3\vec{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II- 27})$$

b. Approximation de la densité locale a spin polarisé :

LDA a été étendu pour traiter des matériaux polarisé en spin ; on obtient l'approximation de la densité Local a Spin Polarisé (LSDA)[112][113]; Cela nous permet d'aborder certains problèmes associés à l'approche LDA, en particulier le système avec un effet relativiste non négligeable et le système soumis à un champ magnétique.

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})_{\uparrow}, \rho(\vec{r})_{\downarrow}] = \int [\rho(\vec{r})_{\uparrow}, \rho(\vec{r})_{\downarrow}] \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3\vec{r} \quad (\text{II- 28})$$

Le succès de cette approximation (LDA/LSDA) dans le traitement de divers systèmes est devenu très populaire et a donné lieu à d'autres améliorations. Malgré que la détermination des structures électroniques d'un solide soit possible, les inconvénients généraux de cette méthode sont : la sous-estimation des paramètres du réseau, de l'énergie interdite et du moment orbitale de spin. Il faut donc réintroduire des termes différents dans le terme d'échange-corrélation. On fait recourt à l'approche GGA.

c. Approximation du gradient généralisé :

Les systèmes réels ne sont évidemment pas homogènes en densités électroniques. Pour produire une fonctionnelle d'échange et de corrélation précise, l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) inclut les densités électroniques et leurs gradients. Grâce à cette approximation GGA peut nous donner des valeurs plus exactes. En général, la fonctionnelle d'échange et de corrélation est définie dans ce cas par :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})_{\uparrow}, \rho(\vec{r})_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}_{\rho(\vec{r})_{\uparrow}}, \vec{\nabla}_{\rho(\vec{r})_{\downarrow}}] d^3\vec{r} \quad (\text{II- 29})$$

En général, la fonctionnelle de GGA est structurée selon deux techniques. La première méthode qui est empirique et effectue des interpolations numériques pour les résultats expérimentaux calculés pour un nombre défini de système (atomes ou molécules). On peut noter quelques fonctionnelles dans cette méthode : fonctionnelle d'échange B (Becke88)

[114], PW (Perdew-Wang) [115] mPW (modified Perdew-Wang)[116]. La deuxième technique considère des fonctionnelles basées sur le concept de la physique quantique. C'est ainsi qu'on a construit la fonctionnelle d'échange B88 (Becke88)[114], (Perdew 86) [112] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [115] [117].

d. L'approximation EV-GGA (Engel- Vosko):

Il existe une lacune significative dans la détermination de la bande interdite des deux approches GGA et LDA. Cela concerne principalement l'énergie de corrélation. Par conséquent, pour corriger ce défaut, Engel et Vosko ont montré que dans la GGA, les erreurs locales sont annulées. Par conséquent, nous modifions le terme d'échange-corrélation en mélangeant le terme d'échange et corrélation de Hartree-Fock avec le second ordre. Cette méthode donne un gap bien amélioré [118].

III. Résolution des équations de Kohn-Sham :

1. Introduction :

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Nous différencions ces méthodes selon :

- ✚ le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}).
- ✚ le potentiel d'échange-corrélation.
- ✚ la base d'onde pour le développement de la fonction d'onde.

Soit l'équation :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2 m_e} + V_{e-n}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) + V_{xc}(\vec{r}_i) \end{array} \right\} \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II- 30})$$

(a) : Energie cinétique qui est donnée par un calcul relativiste ou non relativiste.

(b) : Potentiel d'interaction entre le noyau et l'électron.

On fait recours à deux types de potentiels principaux:

- ✓ Le pseudo potentiel
- ✓ Le potentiel à tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) : Potentiel d'échange et de corrélation :

- ✓ GGA
- ✓ LDA

(d) : Base sur laquelle est développée la fonction d'onde:

- ✓ Ondes planes dans la base numérique.

- ✓ Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO) dans la base optimisée.
- ✓ Ondes planes augmentées (APW).

L'état de valence et l'état de cœur sont traités de manière séparé, quelle que soit l'approche utilisé. L'électron de cœur est traité par un calcul atomique séparé, ainsi l'électron de valence est traité par l'équation de Schrödinger.

2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées +Orbitales locales à Potentiel Total :

le code Wien2k est utilisé dans cette thèse pour obtenir les résultats présentés[14], ce code utilise la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus l'Orbitales Locales à Potentiel Total (FP-L/APW+lo), pour des matériaux périodiques et infinis .On retrouve l'origine de cette méthode dans les articles de Slater [119][120][121]. Elle est entièrement décrite dans les références suivantes [122][123][124][123].

a. Méthode des Ondes Planes Augmentées :

L'idée derrière la base des Ondes Planes Augmentées (APW) est que l'électron le plus éloigné du noyau est exprimé par l'onde plane car il est plus libre. Inversement, près du noyau, l'électron est considéré comme s'il existe dans un atome isolé. Comme le montre la Figure I-1, la méthode APW divise l'espace en deux parties :

i) La région intérieure de la sphère atomique S de rayon appelée le rayon de muffin tin, qui entoure le noyau et ne se chevauche pas.

ii) La région complémentaire à l'extérieur de la sphère, appelée région interstitielle I [125]. D'où $\phi(r)$ est exprimé comme[124]:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} \Rightarrow r > R_{mt} \\ \sum_{lm} A_{lm}(r) U_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) \Rightarrow r < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II- 31})$$

Ou R_{mt} représente le rayon de la sphère MT et Ω le volume de la cellule.

C_G Et $A_{lm}(r)$ les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution de l'équation de Schrödinger dans sa partie radiale donné par:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II- 32})$$

$V(r)$: est le potentiel Muffin-tin et E_l est l'énergie de linéarisation. $U_l(r)$ Est orthogonale à tous les états propres du cœur, ils sont orthogonales hors les bords des sphères.

Pour assurer la continuité de $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, le coefficient $A_{lm}(r)$ doit être développés en fonction du coefficient C_G d'onde plane dans la région interstitielle.

Le paramètre de coupure $R_{mt}.K_{max}=6-9$, sert à contrôlée la convergence de cette base, avec R_{mt} est le rayon atomique le plus petit de la sphère cellulaire et K_{max} est la valeur la plus large du vecteur d'onde \vec{K} dans la première zone de Brillouin irréductible.

Les problèmes de cette méthode sont :

- ∞ La continuité sur la frontière de la sphère.
- ∞ La dépendance énergétique de toutes les fonctions de base.

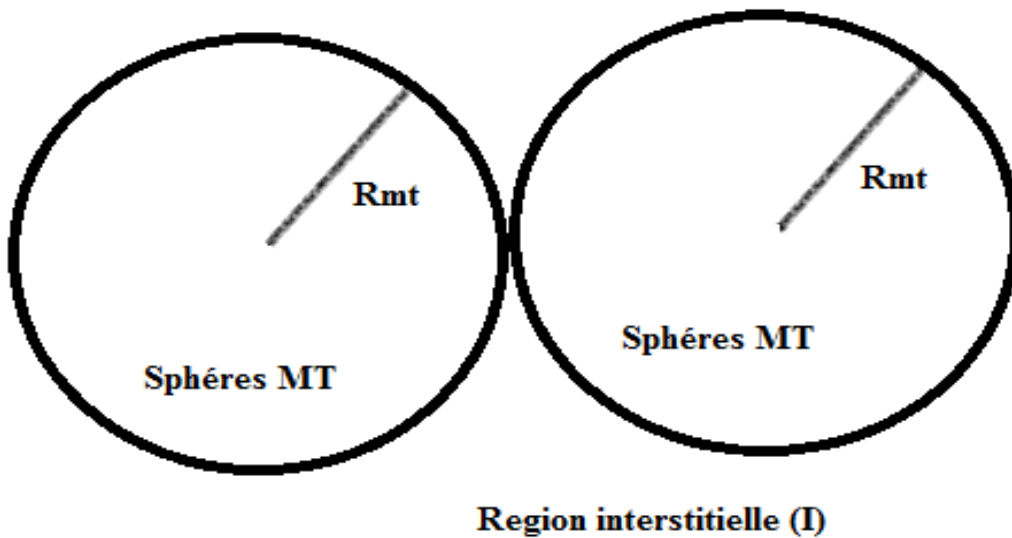


Figure II- 1: Sphères MT de rayon R_{mt} et la région interstitielle répartit dans les cellules atomiques unitaires selon la méthode APW.

b. Méthode des Ondes Planes Augmentées linéarisées :

Le $U_l(r)$ est construit par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), à une énergie E_0 ensuite un développement de Taylor est effectué pour déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$U_l(r) = U_l(r, E_0) + (E_0 - E_l) \dot{U}_l(r, E_0) + O(E_0 - E_l) \quad \text{(II- 33)}$$

Par substitution, nous obtenons à partir de la méthode LAPW, ou la fonction de base à l'intérieur de la sphère, est sous forme d'une combinaison linéaire de la fonction radiale et de leur dérivée par rapport à l'énergie d'où la fonction d'onde donnée par :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \Rightarrow r \succ Rmt \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}(r) U_l(r, E_0) + B_{lm}(r) \dot{U}_l(r, E_0) \right] Y_{lm}(\vec{r}) \Rightarrow r \prec Rmt \end{cases} \quad (\text{II- 34})$$

Avec : $B_{lm}(r) = A_{lm}(r)(E_0 - E_l)$ sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l qu'ils ont les mêmes propriétés que les coefficients A_{lm} .

La formule générale de ce dernier est obtenue par la généralisation de toutes les énergies E_l des atomes à la place d'une seule valeur fixe E_0

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II- 35})$$

c. Méthode des Ondes Planes Augmentées + orbitale locale :

Une autre méthode a été démontré récemment par Sjustedt et al.[126] appelée méthode des Ondes Planes Augmentées + Orbitales Locales (APW+lo). Qui est basée sur le principe d'orbitale locale introduite pour la première fois dans l'approche LAPW par le chercheur Singh[127]. L'objectif est de préciser les états électroniques à calculer. Car il est nécessaire de séparer l'état de cœur qui est impliqué de façon indirect dans les liaisons atomiques à d'état de valence impliqués directement. L'état du cœur doit être figé à l'intérieur de la sphère unitaire. De plus, en raison de l'hybridation électronique, certains états appelés semi-cœurs, ils sont moins capables de participer à la liaison. Ainsi, le traitement de l'état se fait par l'orbitale locale. Ces derniers sont définies pour des nombres l et m donnés pour chaque atome. On l'appelle local car elle est nulle dans tous les régions à l'exception de la sphère muffin-tin, qui est donnée par la relation:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 \Rightarrow r \succ Rmt \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}(r) U_l(r, E_0) + B_{lm}(r) \dot{U}_l(r, E_0) \right] Y_{lm}(\vec{r}) \Rightarrow r \prec Rmt \end{cases} \quad (\text{II- 36})$$

L'augmentation dans cette approche, est la même que la méthode l'APW, mais la différence c'est que les fonctions d'ondes radiales sont calculées à des énergies de linéarisations donnée E_l . Donc seule la condition de continuité est considéré, les fonctions de APW et les orbitales locales sont raccordé aux bords de la sphère, mais leurs dérivées ne se raccordent pas. Les orbitales locales sont évaluées à des énergies fixes similaires à APW. Ces fonctions et ces orbitales sont calculés en normalisant et par l'utilisation de la condition que l'orbite locale soit égale à 0 au bord de la sphère. Il a été justifié que APW a la même

précision que LAPW, mais une convergence plus rapide en termes de nombre d'onde plane[128].

d. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées a potentiel total :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) mise en œuvre dans le package wien2k, la base de LAPW donnée est exprimé par (I-37) et la base de APW+lo est exprimé par (II-36) dépendent de la nature de l'état électronique du matériau étudié.

En outre, aucune méthode n'est consacrée sur la forme du potentiel ou les densités de charges. En fait, les potentiels qui décrit les interactions noyaux-électrons peut être traité différemment selon qu'il situé à l'extérieur ou à l'intérieur de la sphère, qui se développe en harmonique (pour la région de la sphère) et en série de Fourier (dans la région interstitielle) :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\vec{r}} \Rightarrow r \succ R_{mt} \\ \sum_{lm} U_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) \Rightarrow r \prec R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II-37})$$

Ensuite, par l'intervention d'harmoniques sphériques, le potentiel dépend angulairement à l'intérieur de la sphère de Muffin-tin. L'incorporation de ce potentiel rend l'approche FP-LAPW à un caractéristique de plein potentiel, ne considère pas les dépendances angulaires dans tous les espaces.

3. La méthode des pseudo-potentiels :

Les électrons de valence sont les seuls impliqués dans les liaisons chimiques et donc dans les différentes propriétés qui en découlent. Par conséquent, les électrons du noyau peuvent ne pas être traité individuellement, et de les remplacer par le pseudo-potentiel. Cet effectif potentiel se construit à partir d'un atome isolé, et l'énergie propre que l'on obtient en imposant le pseudo-potentiel est égale à l'énergie atomique réelle. Par la suite, nous définirons la fonction d'onde d'électron de cœur, sans autre calcul. Cela simplifie la résolution et réduit significativement le temps réservé au calcul, un gain encore plus avantageux quand le matériau contient les volumineux atomes.

Cependant, malgré leur forme simple. Les atomes du première ligne, le métal de transition et le terre rare, lorsqu'ils sont étudiées avec des pseudo-potentiels standard a norme conservés, ils sont avérés coûteux en calcul informatiques [129]. Plusieurs chercheurs ont essayé de créer un pseudo-potentiel plus doux (utilise peu d'ondes planes) et transférable, (indépendante de l'environnement dans lequel se trouve le système).

l'approche du pseudo-potential ultra-doux (US-PP) présenté par D. Vanderbilt [130], est parmi les méthodes puissantes, qui utilise un nombre faible d'ondes planes. Cependant, sa difficulté résulte dans la construction de ce pseudo-potential. En fait, beaucoup de rayons de coupure doivent être sélectionnés, qui limite donc le nombre d'ondes planes au sein du pseudo-potentials, ce qui est non applicable que pour un environnement particulier[125]. Par conséquent, l'obtention d'un US-PP hautement précis et transférable nécessite souvent des tests approfondis. Néanmoins, l'association entre les bases d'ondes planes et les approximations de pseudo-potential fait recours à une approche puissante pour la modélisation des composés[131].

IV. *Approches Correctifs :*

1. *Introduction :*

La DFT est capable du point de vue théorique à décrire les différentes propriétés des états fondamentaux des matériaux. La DFT fonctionne seulement pour la densité qui varie lentement. Son avantage est dû principalement du fait qu'il traite les énergies de corrélations et les énergies d'échanges de manière égale, contrairement à la méthode de Hartree-Fock. Or l'inconvénient de LDA qu'elle ne correspond pas à la valeur expérimentale. En effet, les énergies de liaison moléculaire et de cohésion des solides sont surestimées. L'approche LSDA est également basée sur la théorie d'électron avec un gaz homogène, d'où un désaccord est observé dans ce type de matériau sous l'effet d'électron fortement localisé. Car la densité dans ce cas n'évolue plus lentement et crée des inhomogénéités. Ensuite, les énergies de corrélation estimées par LSDA sont sous-estimées et le terme de répulsion de Coulomb n'est pas suffisamment corrigé. Ce défaut se produit principalement dans les systèmes contenant un électron d'orbitale d ou f dans la couche externe. Ce désaccord peut être réduit grâce à beaucoup d'améliorations proposées afin de corriger cette approximation. Il faut savoir donc si ce désaccord, en particulier l'erreur de prédiction des énergies de gap pendant le calcul de DFT-GGA, vient de l'approximation GGA ou revient à la théorie de la DFT. Pour un système périodique, l'équation de Kohn-Sham (II-13) s'écrit dans le cas d'un seul électron:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad \text{(II- 38)}$$

Avec $V_{eff}(\vec{r}_i) = V_{ext} + V_H + V_{xc}$ Le potentiel multiplicatif effectif qui présente la somme du potentiel externe, potentiel de Hartree, et le potentiel d'échange corrélation (XC). Les deux

premiers potentiels sont donnés numériquement, tandis que le dernier est donné approximativement.

La théorie de la fonctionnelle de la densité ne prédire pas les propriétés pour un état excité, par conséquent l'estimation de l'énergie interdite par les équations de K-S, pour les semi-conducteurs et les isolants. L'application d'un potentiel optimisé effective à un fonctionnel d'échange exacte est parmi les solutions possibles, qui pourrait de rapprocher la valeur du gap théorique à celle de l'expérience, mais cette approche est lourde, ainsi le potentiel d'échange-correlation peut être empirique. Une autre méthode qui permet d'obtenir une meilleure estimation du gap c'est la fonction hybride qui a une fraction de l'échange exacte à la place d'une fraction de l'approche GGA et LDA. malheureusement cette approximation est trop lourde et n'est pas fiable toujours, nous vous recommandons donc d'examiner les approches suivantes[118]:

- ➔ DFT+U
- ➔ GW
- ➔ TB-mBJ.

2. L'approximation DFT+U :

Les systèmes qui ont des ions de terres rares ou de métaux de transition qui contiennent des états d ou f partiellement remplies, appelés composés fortement corrélés [118]. Comme les méthodes GGA(S) et L(S)DA ne décrit pas de manière correcte ces matériaux, des tentatives d'améliorations sont proposées par une approche appelé LSDA + U, où U c'est le paramètre de répulsion électrostatique. L'idée de base est de traiter les électrons d comme des électrons localisés, afin d'approximer le composé magnétique a un composé plus localisé (type Hubbard), car LSDA et GGA ne peuvent pas traiter les corrélations électroniques très importantes. On ajoute un terme de répulsion pour chaque orbitale d et f, qui représente exactement l'interaction Coulombienne U, en utilisant un paramètre ajustable pour obtenir le gap le plus fiable. DFT+U donne des corrections des énergies pour les fonctionnelles de la DFT standard, exprimé comme[132]:

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_H - E_{dd} \quad \text{(II- 39)}$$

E^{DFT} Est la contribution en énergie de la DFT, E_{dd} est l'interaction entre les électrons qui ne dépend que du nombre total d'électrons, pour l'état localisé en DFT:

$$n_d = \sum_i n_i \quad \text{(II- 40)}$$

L'énergie d'interaction de Hartree entre les états d, dépend de l'occupation pour chacune des états donnée par :

$$E_H = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II- 41})$$

Avec U l'énergie de Coulomb nécessaire pour avoir deux électrons d dans le même état:

$$U = E[d^{n+1}] + E[d^{n-1}] + E[d^n] \quad (\text{II- 42})$$

Ainsi :

$$E_{dd} = \frac{U}{2} n_d (n_d - 1) \quad (\text{II- 43})$$

3. L'approximation GW (Green's function)

En LDA, les énergies liées à l'échange et à la corrélation est calculée en traitant le matériau comme un gaz d'électron homogène localement avec une densité uniforme. Ainsi en GGA il est calculé en traitant le composé comme un gaz d'électron non homogène et donc les variations spatiales des densités électroniques est prise en compte. LDA et GGA est encore limitée à l'état fondamental. Pour atteindre les états électroniques excités, on fait recourt à l'approche GW basée sur l'interaction coulombienne écrantée W , qui utilise le paramètre de discontinuité du potentiel d'échange-corrélation noté J , et une fonction appelé la fonction G de Green [133].

La fonction G de Green permet une extraction des ensembles d'observables d'un solide. L'approximation GW est très efficace pour calculer l'énergie interdite dans divers matériaux. Elle permet une amélioration systématique de l'énergie interdite calculé par la DFT. L'approche GW fournit des résultats très proches aux valeurs expérimentales (en particulier la valeur du gap), mais son inconvénient vient de sa nécessité à des outils de calculs puissants. Une autre approche a récemment développée pour résoudre ce problème : Le potentiel d'échange de Becke et Johnson (BJ) qui est considéré un moyen plus facile à appliquer et moins cher que la méthode GW et qui sous-estime de la même manière l'énergie interdite produit par l'approximation standard de la théorie de la fonctionnelle de la densité[118].

4. L'approximation mBJ (modified Becke-Johnson) :

Cette approximation est la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [133][134] introduit par Tran et Blaha [135]. Il calcule l'écart énergétique des composés de façon plus précis et plus efficace par rapport aux autres approximations. Pour calculer la base d'one on utilise le calcul DFT couramment utilisés, qui est ensuite amélioré en modifiant le fonctionnel de Becke et Johnson :

$$U_{\chi,\sigma}^{mBJ} = U_{\chi,\sigma}^{BR} + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II- 44})$$

Ici $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi_{i,\sigma}(r)|^2$: Est la densité électroniques

Et t_{σ} : c'est la densité de l'énergie cinétique :

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \varphi_{i,\sigma}^*(r) \varphi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{II- 45})$$

Ainsi le potentiel d'échange de Becke-Roussel :

$$U_{\chi,\sigma}^{BR} = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{II- 46})$$

x_{σ} : est calculé d'après une équation non linéaire qui utilise $\rho_{\sigma}, \nabla_{\rho_{\sigma}}, \nabla_{\rho_{\sigma}}^2$ et t_{σ}

$$b_{\sigma}(r) = \left[x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}} / 8\pi\rho_{\sigma} \right]^{1/3} \quad (\text{II- 47})$$

Un paramètre c est ajouté par Tran et Blaha, pour changer les coefficients des deux termes du potentiel BJ. Le potentiel (TB-mBJ) s'exprime alors:

$$U_{\chi,\sigma}^{mBJ} = cU_{\chi,\sigma}^{BR} + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II- 48})$$

Le terme c est exprimé par l'expression suivante:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla_{\rho_{\sigma}(r)}|}{\rho_{\sigma}(r)} d^3r' \right)^{1/2} \quad (\text{II- 49})$$

Où : V_{cell} c'est le volume de la maille élémentaire, α et β sont des termes indépendants tel que: $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$. Les α et β sont obtenus par un ajustement du résultat expérimentale.

V. *Considérations techniques du WIEN2k :*

1. *Introduction :*

Le programme de simulation de Wien a été publié pour la première fois par Blaha P et al et développé par l'Université Technique de Vienne à l'Institut Chimie des Matériaux. Le code a été révisé et mis à jour plusieurs fois au cours des années suivantes. Le code Wien a subit différentes améliorations (appelées Wien93, wien95 et wien97 selon l'année de sortie).

Nous avons utilisé une version considérablement améliorée de Wien2k (2016), notamment en terme d'universalité (multiplateformes), de vitesse, et d'interface de l'utilisateur[136].

Le programme Wien2k s'écrit par le code FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, la version d'UNIX disponible sur les PC équipés de microprocesseurs Intel). Le code Wien2k est composé par des programmes indépendants et on se base sur la (DFT), il fait des calculs pour la structure électronique dans les solides. Parmi les propriétés des composés qu'on peut calculer avec ce code, on peut noter :

- ❖ Les densités des états, Les bandes énergétiques, et la surface de Fermi.
- ❖ L'énergie totale, l'optimisation structurelle.
- ❖ Le système polarisé en spins (structures antiferromagnétiques, paramagnétiques, et ferromagnétiques, etc...), le couplage spin-orbite.
- ❖ Les facteurs de structure aux rayons X.
- ❖ Les densités d'états pour les électrons et des spins.
- ❖ Le décalage isométrique.
- ❖ L'adsorption et la conductivité optique.
- ❖ La fonction diélectrique imaginaire et réelle.
- ❖ Les propriétés magnétiques et thermoélectriques.

2. Initialisation de calcul :

La séquence et l'enchaînement des différents programmes de Wien2k sont illustrées dans le diagramme II-2. Le code commence par l'initialisation, qui implique l'exécution de petits programmes auxiliaires en série générés ainsi les entrées des principaux programmes. La structure dans cas.struct est défini on partant d'un sous-répertoire correspond au composé étudié, puis pour exécuter la suite de sous-programme suivant, l'initialisation se fait par la commande en ligne :

a. Programme NN :

Le programme NN est utiliser pour énumérer à une limite spécifiée, la distance entre les atomes les plus voisins, cette limite est définit par un facteur appelé f (généralement de valeur 2), aidant dans la détermination de la valeur du rayon d'une sphère. Le fichier obtenu de sortie est appelé sgroup.

b. SGROUP :

Le SGROUP permet de détermine le spacegroup (groupe spatial) du matériau étudié, qui est donné par le fichier cas.struct, à la sortie rend le fichier cas.struct.sgroup.

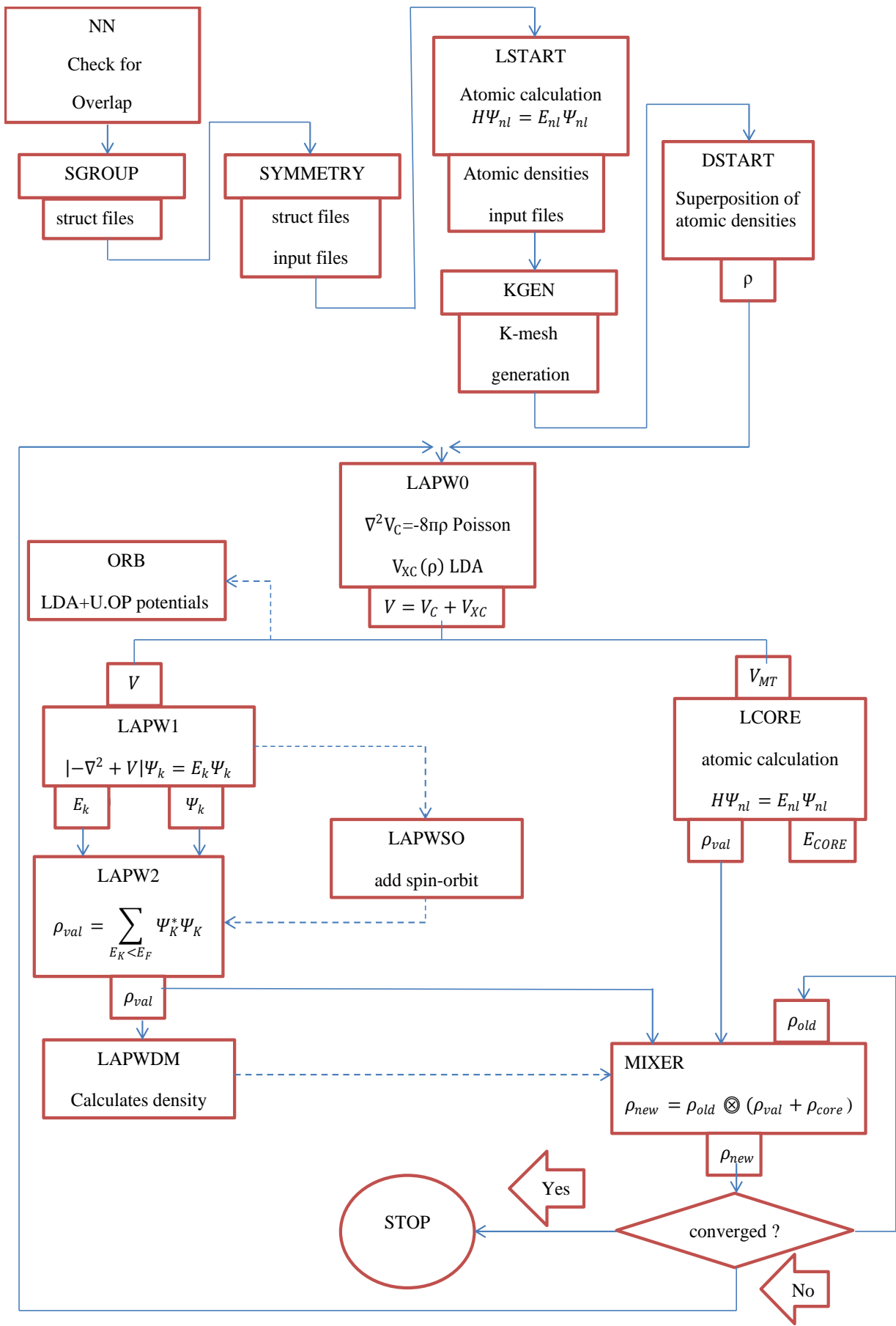


Figure II- 2 :Déroulement du programme dans le code WIEN2k[137].

c. SYMMETRY :

Le sous-programme SYMMETRY qui utilise le fichier cas.struct et ses informations obtenu, pour énumérer les opérations de symétrie du groupe spacegroup pour le matériau étudié et détermine le groupe de points de diverses matrices d'opération de rotation et la position atomique correspondante.

d. LSTART :

LSTAR génère la densité électronique pour un atome libre et traite les différents états électroniques pour calculer la structure de bande (il s'agit de la sélection des méthodes avec laquelle on va travailler soit par LDA ou bien par la GGA avec ses différentes versions). Pour séparer l'état du cœur de celle de valence, LSTAR nécessite une énergie de coupure (cut-off) généralement est de valeur -6,0Ry[138].

e. KGEN :

KGEN permet de générer un maillage de K points dans la partie irréductible de la 1ère zone de Brillouin (Z.B). On précise le K-point dans tous la 1ère Z.B.

f. DSTART :

DSTART génère les densités des états initiaux du cycle auto-cohérent (SCF) en superposant les densités des atomes générées par LSTART.

Ainsi, toutes les entrées du cycle SCF sont créés après avoir initialisé le calcul, puis démarre et itère le processus jusqu'à ce que la solution converge. Le SCF est appelée par la commande en ligne run_lapw et se compose de cinq sous-programmes [136].

3. calcul auto-cohérent(SCF) :

La deuxième étape est le calcul SCF (voir Figure II-2). Cette étape est constituée des sous programmes sous forme cyclique :

a. LAPW0 (POTENTIELS) :

LAPW0 permet de calculer la somme du potentiel d'échange-corrélation nommé VXC et du potentiel de coulomb appelé VC ; ce sous-programme utilise la densité électronique totale comme entrée. LAPW0 calcule numériquement le potentiel VXC sur une grille et permet de diviser l'espace en deux régions : région interstitielle et la sphère muffin-tin (MT).

b. LAPW1(BANDES) :

Le sous-programme LAPW1 (BANDES) génère un vecteur et une valeur propre par diagonalisation, également des Hamiltoniens et des matrices de chevauchement (les données

de sortie sont stockées dans cas.vector); ce dernier consommera la partie la plus grande du temps réservé au calcul.

c. LAPW2(RHO) :

Le sous-programme LAPW2 (RHO) utilise cas.vector comme fichier d'entrée, qui détermine le niveau de Fermi, l'expansion de la densité électronique de valence constituée de la densité électronique au sein de la sphère muffin-tin représentée par l'harmonique sphérique et de la zone interstitielle exprimée par les séries de Fourier[136].

d. LCORE :

LCORE permet de calculer les différents orbitaux de cœur pour la partie sphérique du potentiel.

e. MIXER :

MIXER est un sous-programme qui produit les densités totales nouvelles pour l'utiliser dans les itérations qui suit. On ajoutant la densité électronique du cœur, les états du demi-cœur (la partie majeure de leur charge est confinée dans la sphère MT, sauf quelques une qui sont en dehors) et les états de valence.

En règle générale, le processeur ne passe qu'une petite partie du temps d'exécution dans LAPW0, MIXER et LCORE ; la plus grand partie du temps de calcul est exécuté dans LAPW1 et LAPW2 et ainsi à la fin du fichier cas.scf les énergies totales sont calculées, qui sont générés après la convergence du cycle SCF[137].

4. Paramètre de coupure :

Ce paramètre est le plus intéressant dans le package wien2k. Il permet de déterminer la taille de la matrice (le nombre de fonctions de base) qui fait la correspondance avec la deuxième variable de l'équation (II-33). ce paramètre contrôle également la convergence du calcul , représenté par le produit $Rmt * K$ [120].

5. Echantillonnage de la zone de Brillouin:

Le nombre de \vec{k} vecteurs, qui appartient à la zone de Brillouin est très grand, ce nombre correspond à celui de la maille cristallin. On peut voir que le nombre des états propres à l'Hamiltonien est formellement infini. Pour réduire le coût numérique des calculs de densité, et en raison de la structure périodique des solides, dans les calculs ab-initio des composés, nous essayons la réduction le maximum possible du matériau. Les solides doivent être réduits en supercellule. Ce dernier sera transformé en un réseau réciproque qui contient la première zone de Brillouin (ZB) caractérisée par \vec{k} le vecteur d'onde. La 1^{ère} ZB est réduite à la zone

Brillouin irréductible (ZBI), par opération de symétrie. Enfin, cette zone Brillouin irréductible est échantillonnée en un nombre de k-point donné. Le schéma de la figure II-3 illustre les étapes de réduction des solides étudiés. Par conséquent, pour échantillonner les points \vec{k} on doit diviser la ZBI à des petits volumes pour l'intégration numérique. Plusieurs techniques d'intégration dans la ZB ont été proposées, par exemples celles de Joannopoulos et Cohen[139], Evarestov et Smirnov [140], Chadi et Cohen[141] ou Monkhorst et Pack[142]. Nous utilisons la dernière dans notre étude. Elle permet d'établir d'échantillonner les trois directions $k_1 \times k_2 \times k_3$ dans l'espace de la ZB. Selon la symétrie du maillage, certains points peuvent être équivalents. En effet, une maille n-fois plus grande dans l'espace réel est accompagnée d'un échantillonnage n-fois plus fin dans l'espace réciproque. Lorsque le nombre de k- points augmente, cela va correspondre à une opération linéaire dans le temps de calcul.

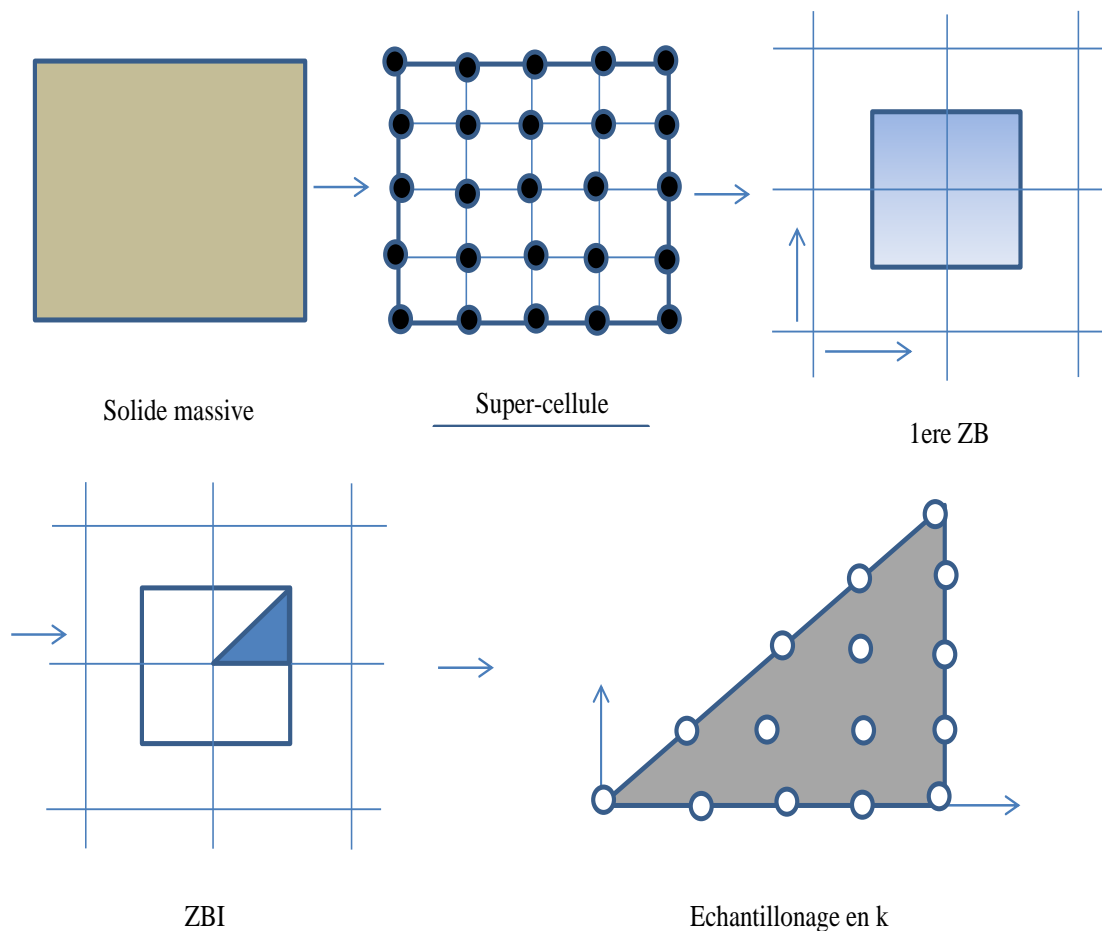


Figure II- 3 :Le traitement des solides par l'approche d'échantillonnage[28]

6. Calcul BoltzTraP :

Le BoltzTraP est le programme Boltzmann des propriétés thermoélectriques permettant de calculer les coefficients de transport semi-classiques d'un matériau à l'aide des

structures de bandes électroniques des premiers principes. Le code utilise un maillage d'énergies de bandes auto-cohérentes et est interfacé au code WIEN2k [143].

Pour ce fichier d'entrée, vous devez exécuter le programme avec un fichier décrivant les paramètres de BoltzTraP nommé case.intrans. De plus, vous avez besoin d'un fichier avec la structure de bande et la structure cristalline, case.energy (so) et case.struct, où case est le nom du répertoire. Actuellement, case.energy (so) et case.struct doivent être au format du code WIEN2k [144].

En tant que fichier de sortie, il sera possible de tracer les grandeurs suivantes :

- ✚ Niveau d'énergie : E
- ✚ Température : T
- ✚ Coefficient de Seebeck : S , S_{xx} , S_{yy} et S_{zz}
- ✚ Conductivité électrique : σ , σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz}
- ✚ Facteur de puissance : PF , PF_{xx} , PF_{yy} et PF_{zz}
- ✚ Conductivité thermique : κ , κ_{xx} , κ_{yy} et κ_{zz}
- ✚ Nombre de Porteurs : n
- ✚ Coefficient de Hall : HR
- ✚ Chaleur spécifique électronique : c
- ✚ Pauli Magnétique : χ

7. Calcul Gibbs :

Les propriétés thermodynamiques des matériaux sont très liées aux phonons et donc aux vibrations du réseau. La connaissance de l'équation d'état EOS permet de déterminer ces propriétés pour un composé donné. Les équations des états des phases cristallines permettent de décrire leurs comportements en fonction des variations des paramètres macroscopiques, notamment la pression et la température. Expérimentalement, les paramètres d'EOS ont été déterminés par ajustement de données expérimentales de volume et de pression à une équation empirique. Théoriquement, le calcul des propriétés thermodynamiques et ces différentes grandeurs par les méthodes des premiers principes représente l'un des principaux objectifs de la physique de la matière condensée. La valeur minimale de l'énergie de Gibbs correspond à l'état d'équilibre du système étudié pour une température T et subit une pression hydrostatique constante P .

Les différentes propriétés thermodynamiques qui peuvent être calculées par le modèle de Debye quasi-harmonique mise en œuvre dans le code GIBBS, notamment :

- ∞ Paramètre de Grüneisen.

- ∞ Energie libre de Gibbs.
- ∞ Capacités thermiques à pression et à volume constante.
- ∞ Module de compressibilité.....
- ∞ Coefficient de dilatation thermique.
- ∞ Température de Debye.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous introduisons le concept basique pour la DFT, à noter les approches de Kohn et Hohenberg, et les différents approximations de calcul comme la méthode LDA et GGA et leurs versions, l'approximation PBE-GGA est très efficace dans le traitement des propriétés des oxydes[145]. C'est pourquoi nous prévoyons de l'utiliser pour calculer les propriétés structurale, électroniques, optiques, magnétique, thermoélectrique et thermodynamique du niobate de lithium pur est dopé, en plus de l'utilisation des autres corrections, notamment la méthode TB-mBJ et la fonctionnelle l'hybride HSE06.

La base des fonctions d'ondes LAPW-FP permet une étude plus précise des systèmes électroniques, d'où il est utilisé dans le programme d'exécution Wien2k. En plus, la théorie semi-classique de Boltzmann, implémenté dans code BoltzTraP, ainsi le modèle de Debye quasi-harmonique implémenté le programme GIBBS sont traité brièvement.

***Chapitre III : Effet de
la contrainte de
compression et de
traction***

Introduction

Les oxydes ferroélectriques ABO_3 , où A est un métal alcalin ou des éléments de terres rares et B représente les métaux de transition, sont largement utilisés dans l'optique non linéaire, les détecteurs pyroélectriques et les modulateurs de champs électro-optiques, les mémoires optiques et les condensateurs à couches minces [146]. Il s'agit notamment de $LiNbO_3$ (LN) qui est un matériau vedette depuis sa première publication en 1937 [147] en raison de ses propriétés acoustiques et électro-optiques [148]. Le LN est utilisé pour les applications de guide d'ondes ; par exemple, le niobate de lithium sur isolant (LNOI) dans les circuits intégrés photoniques [149], le comportement d'accord à l'état solide [150], et les filtres accordables avec des applications à large bande [151]. Diverses applications nécessitent différentes formes de $LiNbO_3$: en vrac, comme les modulateurs Mach-Zehnder [152], les composites [147][153], comme les guides d'ondes [154][155]. Le LN fait partie des matériaux ferroélectriques artificiels et offre un excellent choix de résonateurs acoustiques (RF) et d'applications de filtres [150].

D'une autre part, les inconvénients de $LiNbO_3$ incluent la large partie interdite, la plage d'absorption de la lumière étroite et la mauvaise conductivité électronique (3.78 eV)[156][157][158], qui offre une conversion moins efficace de l'énergie solaire. En effet, LN n'est excité que par la lumière ultraviolette [159] et il possède un gap interdit indirect qui empêche les transitions optiques à travers le gap, dues à des interactions supplémentaires [160]. Pour surmonter ces défis, des efforts sont consacrés à la conception d'écartails faibles et directs. L'effet de contrainte est un outil potentiel pour modifier les positions atomiques et la formation de défauts. Il peut ajuster la structure électronique et les vibrations du réseau. Les structures et les transformations de phase, ainsi que les propriétés chimiques et physiques peuvent également être affectées par la contrainte. Une revue approfondie de la littérature en déduit qu'il n'y a pas suffisamment de données concernant le réglage de la bande interdite électronique de $LiNbO_3$.

A. Effets de la déformation uniaxiale sur les propriétés structurelles, électroniques et optiques de $LiNbO_3$

À notre connaissance, les effets de contrainte sur les propriétés électroniques et optiques du $LiNbO_3$ n'ont pas été étudiés théoriquement, à l'exception d'un travail de SSA

Gilania et al. [20]. Dans cette étude, l'influence de la pression externe sur la stabilité structurale, les structures électroniques, l'ingénierie de la bande interdite et les performances optiques de LiNbO_3 est réalisée à l'aide des codes CASTEP et en appliquant diverses pressions sur le système. En raison de l'utilisation répandue de ce composé dans nombreuses applications, il est très important d'en savoir plus sur la déformation et le réglage des structures des bandes électroniques. La DFT est considérée comme l'une des méthodes permettant de prédire diverses propriétés des matériaux.

Dans ce contexte, dans le présent travail, nous utiliserons la méthode FP-LAPW à ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiels, dans l'approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [115][161] telle que implémentée dans le code de simulation Wien2k [136]. L'objectif c'est prouver l'effet de la déformation uniaxiale sur la structure de bande et les paramètres optiques.

I. *Détails de calcul*

Dans ce travail, tous les calculs sont effectués à l'aide de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) basée sur la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) [162], telle que mise en œuvre dans le package WIEN2k[136]. L'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE) est utilisée pour décrire l'effet d'échange et de corrélation[115][161] également pour calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques de LiNbO_3 avant et après une contrainte uniaxial .

Les calculs statiques incluant la relaxation des paramètres de l'état fondamental sont effectués jusqu'à ce que la différence d'énergie entre les cycles de calcul successifs converge vers moins de 10^{-4} Ry. La convergence des forces est déterminée avec une précision de 10^{-4} eV/Å. La valeur maximale du moment cinétique l_{max} est fixée à 10, et la valeur de 12.0 Ry est utilisée comme coupure d'énergie. Le potentiel de Fourier est utilisé dans le domaine interstitiel étendu avec G_{max} valant à 12 Ry. Le produit du module maximal du vecteur réciproque (K_{max}) et du plus petit de tous les rayons de sphère atomique (R_{min}) est étendu à 7. Les rayons muffin-tin valent 1.75 u.a, 1.86 u.a et 1.68 u.a pour chaque élément Li, Nb et O, respectivement, sont confirmés par l'optimisation de la structure. Initialement, le système est relaxé dans des conditions libres ; par la suite, une contrainte externe de compression et de traction (CTS) est imposée. La structure est équilibrée après chaque compression et traction appliquées. Les calculs statiques sont effectués en utilisant 1000 k-points dans l'espace réciproque. Les configurations électroniques considérées comprennent $2s^1$ pour Li,

$4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$ pour Nb et $2s^2 2p^4$ pour O. Enfin, il convient de noter que les figures sont collectées à l'aide du logiciel graphique OriginPro 8.

II. Résultats et discussions

1. Propriétés structurelles

Le niobate de lithium cristallise dans une structure trigonale de symétrie hexagonale. La phase ferroélectrique ($R3c$ -n°161) existe à température ambiante et au-dessus de 1480K cette phase se transforme en phase paraélectrique ($R3\bar{c}$) [163]. Une optimisation géométrique, de la structure cristalline de LiNbO_3 en partant de la cellule unitaire est réalisée. Les paramètres de cellule initiaux de la structure pure dans l'approximation GGA-PBE sont $a = b = 5.198 \text{ \AA}$ et $c = 13.791 \text{ \AA}$, qui sont cohérents avec les résultats de mesure théoriques et expérimentaux précédents ($a_{\text{th}} = b_{\text{th}} = 5.221 \text{ \AA}$ et $c_{\text{th}} = 14.094 \text{ \AA}$) [164] et ($a_{\text{exp}} = b_{\text{exp}} = 5.148 \text{ \AA}$ et $c_{\text{exp}} = 13.863 \text{ \AA}$) [27], cela confirme la précision de la simulation actuelle.

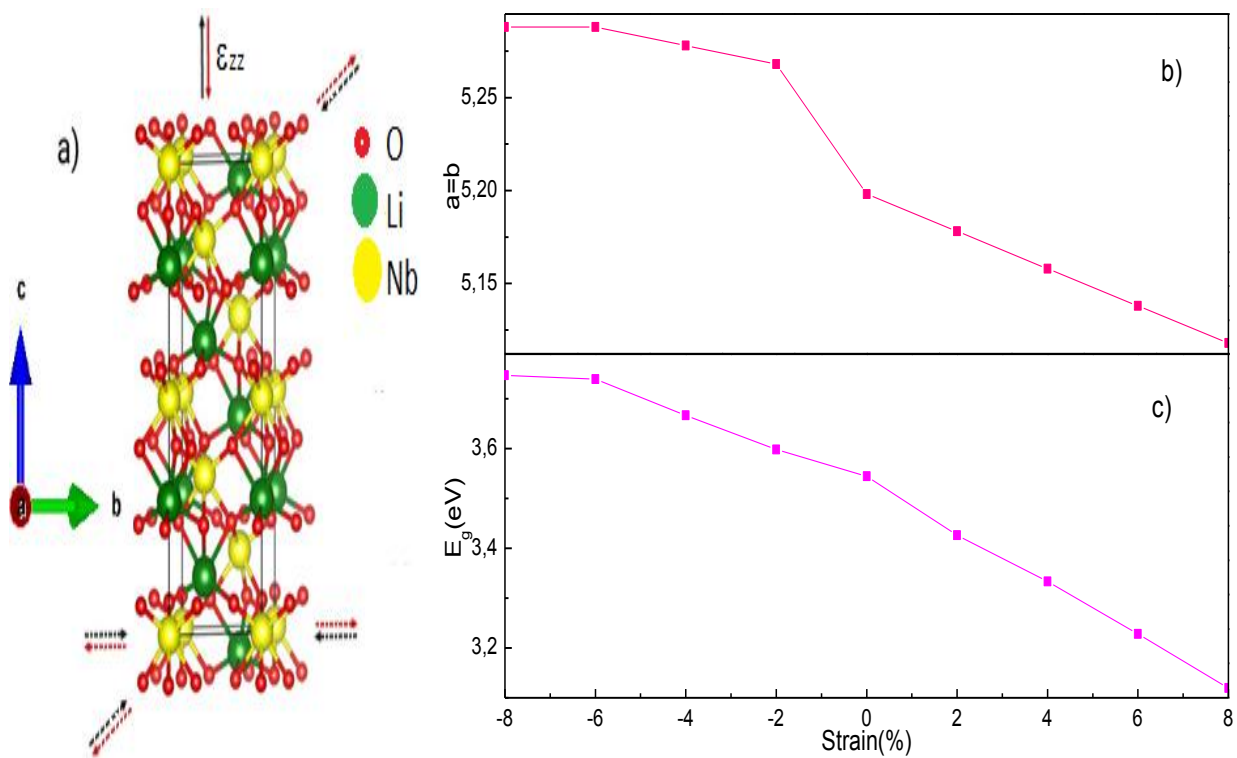


Figure III- 1 : Structure de la cellule unitaire de LiNbO_3 (a). La flèche rouge-solide et noire-solide indique respectivement la contrainte de compression et de traction. Les flèches pointillées indiquent le mouvement du réseau a et b sous contrainte de compression (rouge) et de traction (noir). Calcul du paramètre de réseau $a = b$ de la maille unitaire (b) et de l'énergie de gap correspondante sous déformation (c).

La structure atomique de LiNbO₃ est représentée sur la figure 1(a). L'inclusion de la déformation dans la cellule unitaire prend en compte le changement des taille des cellules unitaires dans la direction c (uniaxiale). Ensuite, une série de valeurs de déformation uniaxiale allant de -8 % à +8 % est appliquée dans la direction c (des valeurs de déformation négatives indiquent une déformation en compression et des valeurs de déformation positives indiquent une déformation en traction).

Sous la déformation uniaxiale, la constante de réseau c reçoit différentes valeurs pour simuler la compression ou la contrainte, et pour chaque valeur donnée de c, la relaxation du cristal s'effectue librement le long des axes a et b. Dans ce cas, la déformation uniaxiale peut être exprimée par :

$$\varepsilon_c (\%) = \frac{c-c_0}{c_0} \quad \text{(III- 1)}$$

Par conséquent, pour simuler la déformation uniaxiale ε_c , la valeur de la constante de réseau c doit être modifiée de 12,687 Å (diminution -8 %) à 14,894 Å (augmentation de 8 %).

Tableau III- 1: Paramètres de réseau d'équilibre de LiNbO₃ correspondant à l'énergie totale minimale (sous déformation uniaxiale), l'énergie de Fermi et l'énergie interdite de LiNbO₃ contraint et non contraint.

		a=b(Å)	c(Å)	Et (Ry)	E _g (eV)	E _{Fermi} (eV)
LiNbO ₃	0%	5.1979	13.7909	-48648.23895457	3.544	0.3294597107
Traction	2%	5.1779	14.0668	-48648.21836391	3.426	0.3129744632
	4%	5.1579	14.3426	-48648.20631556	3.333	0.3027799559
	6%	5.1379	14.6947	-48648.17025203	3.227	0.2825200504
	8%	5.1179	14.8942	-48648.13188555	3.119	0.2713862868
Compression	-2%	5.2679	13.5151	-48648.18096768	3.597	0.3455337793
	-4%	5.2779	13.2393	-48648.14124093	3.666	0.3649205015
	-6%	5.2879	13.0312	-48648.08410983	3.739	0.3850273059
	-8%	5.2880	12.6877	-48648.00402362	3.746	0.4080707423

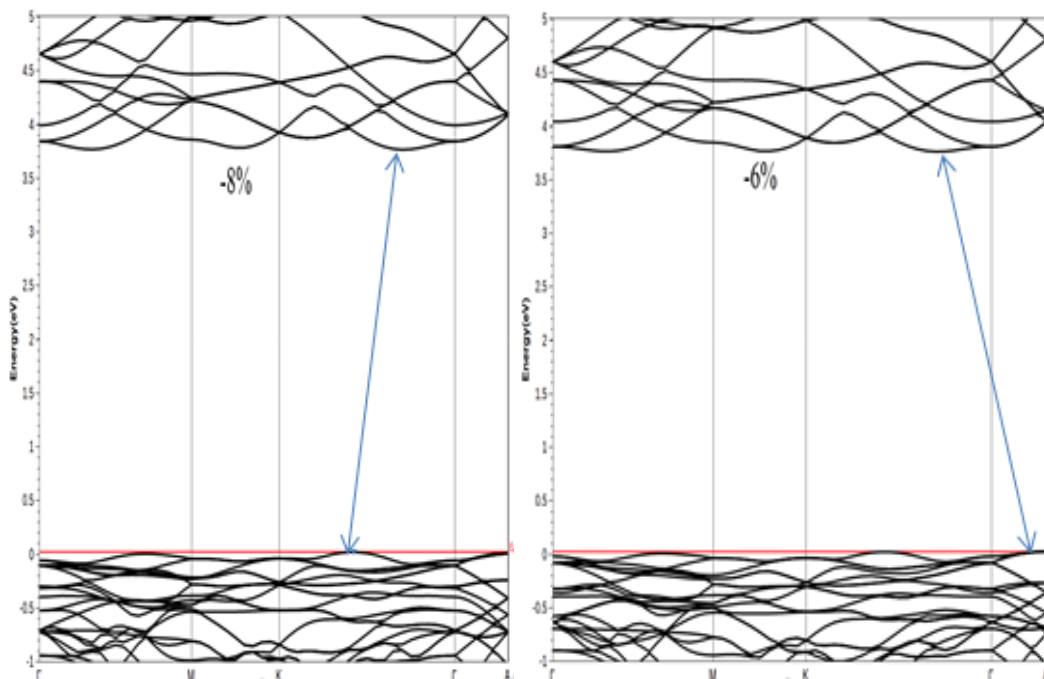
Le changement des paramètres de réseau a (= b) sous différentes valeurs de ε_c est représenté sur la figure III-1(b). On note que les paramètres de réseau augmentent légèrement sous une contrainte de compression uniaxiale et se contractent sous une contrainte de traction uniaxiale. On conclut que lorsque la distorsion dans la direction c provoque la déformation de

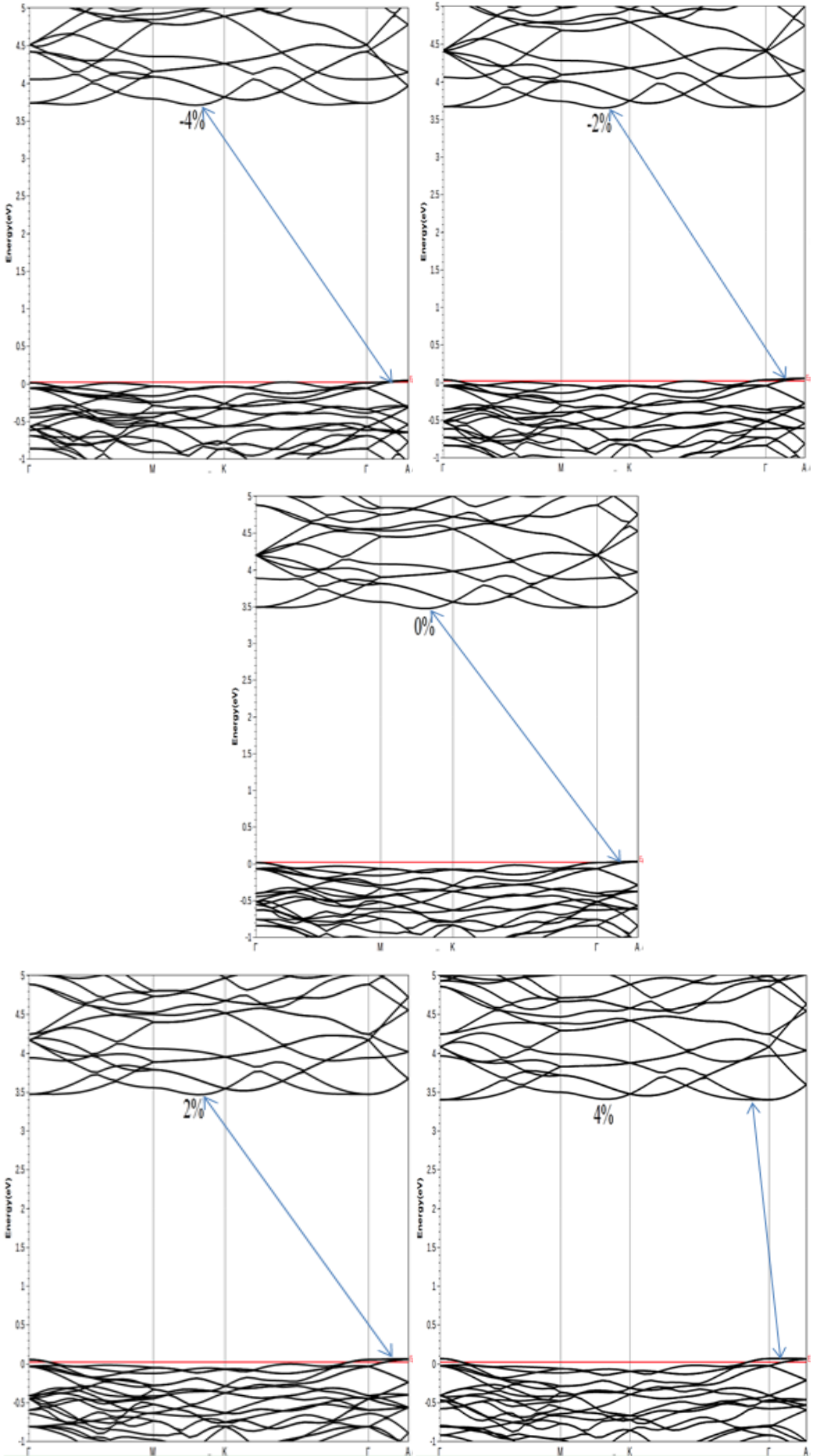
la structure de cellule unitaire LiNbO_3 , le changement des paramètres de réseau montre que la capacité à maintenir le volume cristallin constant est relativement faible. Cependant, l'énergie totale minimale augmentera en raison de la contrainte externe de compression et de traction (CTS) (voir tableau III-1).

2. Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques de LiNbO_3 avec et sans effet de contrainte sont discutées en utilisant les densités totales des états (TDOS), les densités partielles des états (PDOS) et les structures des bandes calculées avec des valeurs optimisées dans l'approximation GGA-PBE.

La figure III-2 illustre la structure de bande de LiNbO_3 calculée à différentes valeurs de déformation dans la direction fortement symétrique c . Dans ce calcul, la valeur maximale de la bande de valence (MBV) est fixée à $E - E_F = 0$, où E_F est l'énergie du niveau de Fermi. On peut voir à partir de la structure de bande d'énergie que le MBV et le minimum de la bande de conduction (MBC) apparaissent aux segments (ΓA) et (MK) , respectivement, ce qui montre clairement que LiNbO_3 non contraint est un semi-conducteur à énergie de gap indirecte. Cependant, sous contrainte, l'écart tend d'être un écart direct. En effet, sous contrainte de compression, l'écart est indirect aux segments (ΓA) et (Mk) pour -2% à -4% , aux segments (ΓA) et $(K\Gamma)$ pour -6% , et au segment $(K\Gamma)$ pour -8% . En traction, l'écart apparaît dans les segments (ΓA) et (MK) pour 2% , et au niveau des segments (ΓA) et $(K\Gamma)$ pour 4% à 6% , et au niveau du segment (ΓA) et du point Γ pour 8% , pour MBV et MBC respectivement. Ce qui est avantageux pour une application photonique et optoélectronique[165].





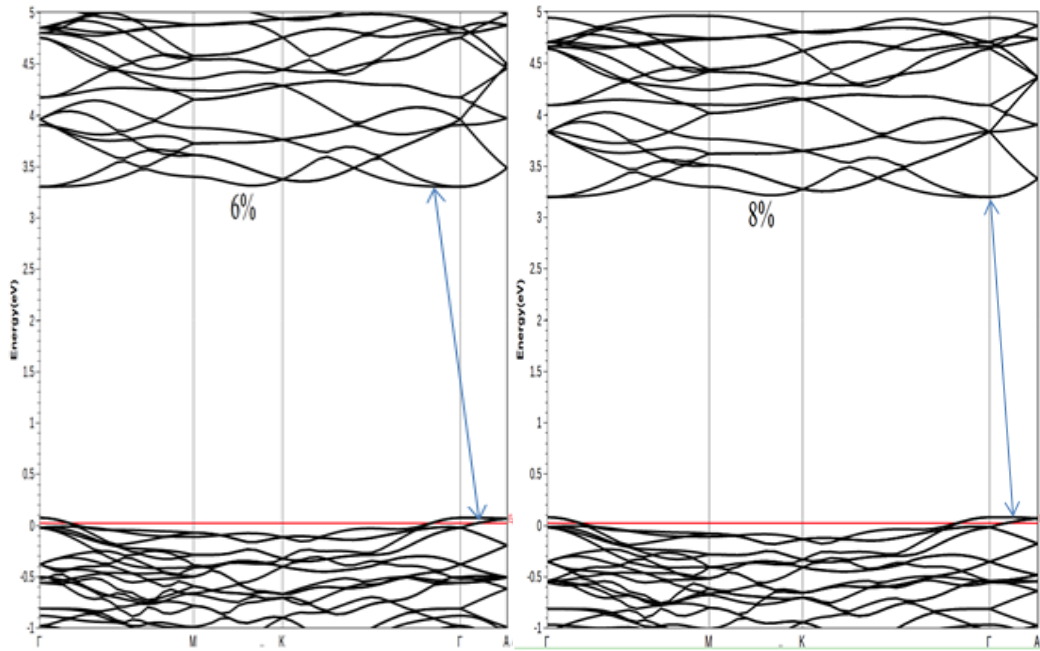
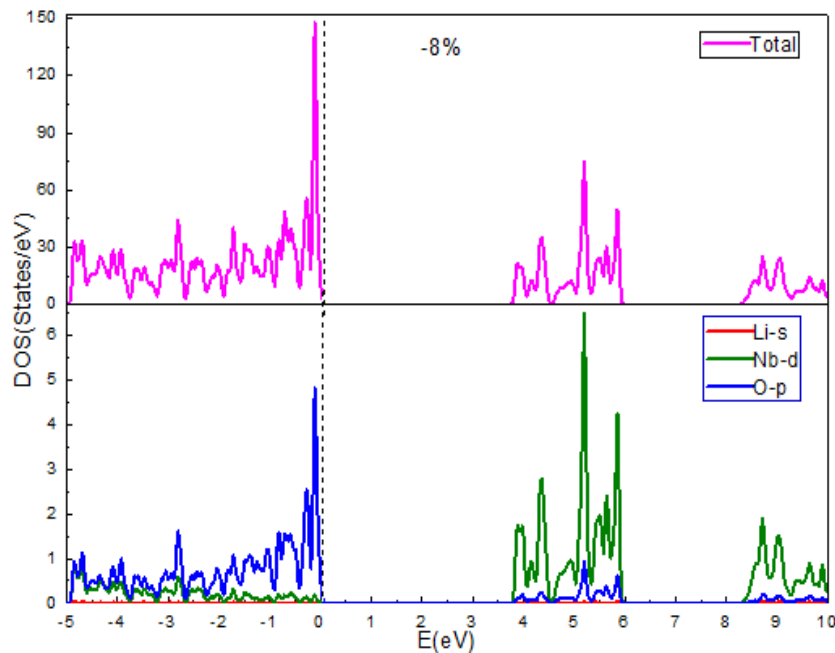
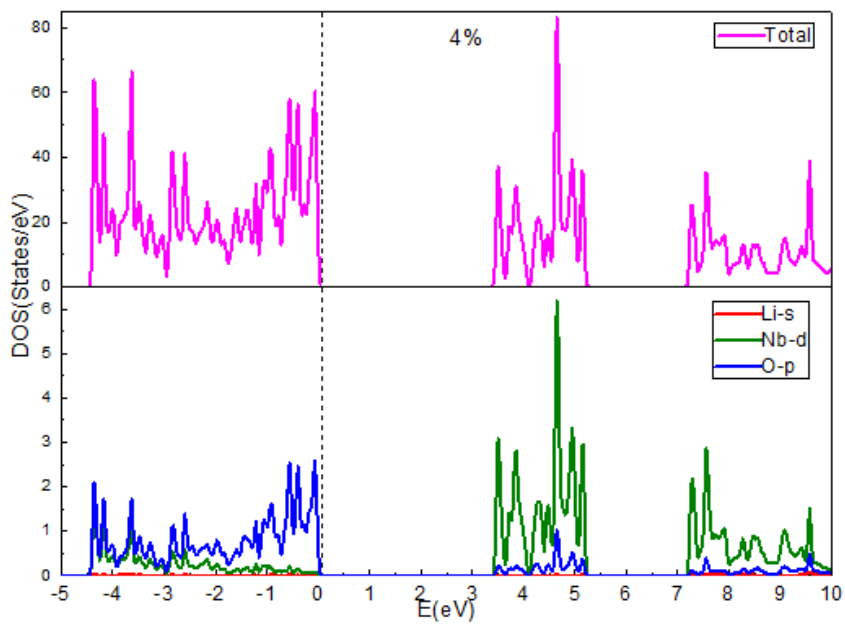
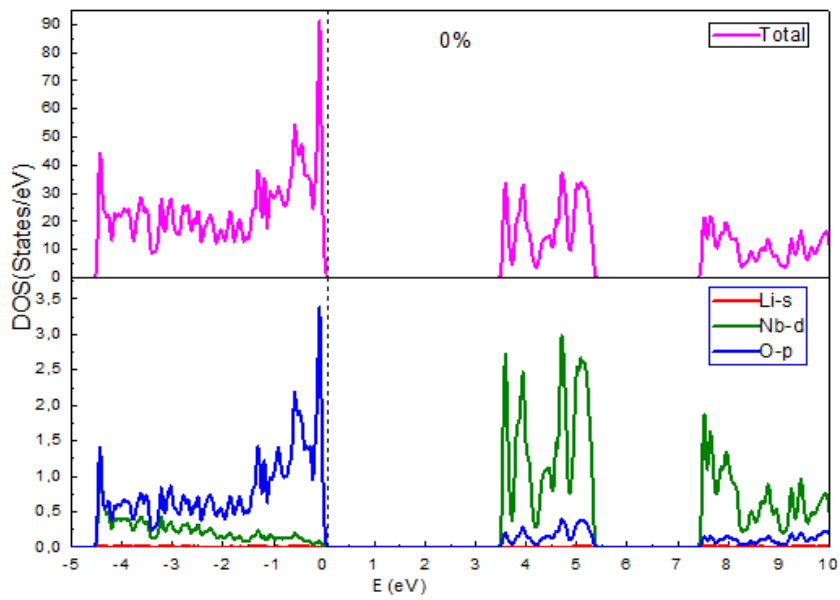
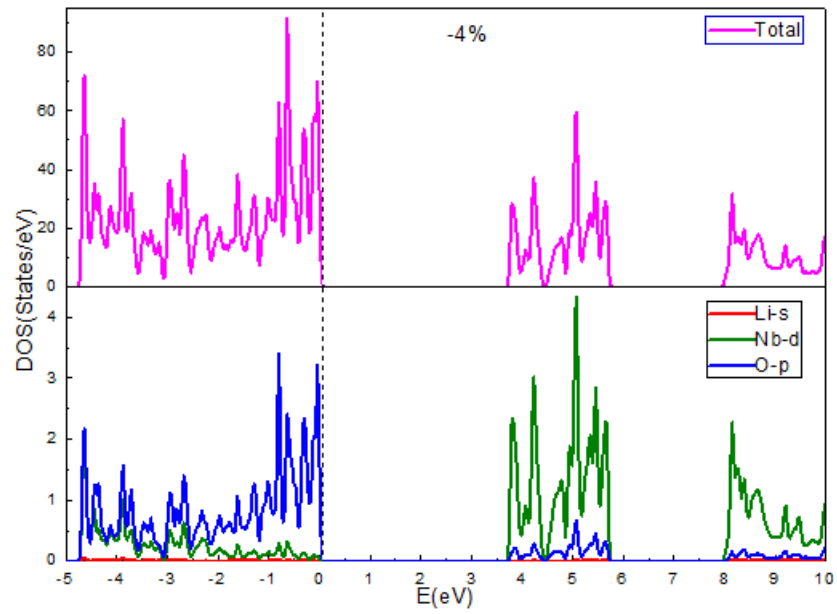


Figure III- 2: Structure de bande pour LiNbO_3 contraint et non contraint.

La bande interdite calculée du LiNbO_3 non contraint est de 3.544 eV, ce qui est proche de la valeur expérimentale [156][157][158]. On voit sur la figure III-1(c) que la bande interdite diminue sous contrainte de traction, et d'autre part augmente sous contrainte de compression.

La figure III-3 présente la densité totale et partiel pour LiNbO_3 avec et sans contrainte, généralement, la bande interdite diminue sous contrainte de traction et augmente sous contrainte de compression par variation des mobilités du porteur des charges en fonction de la valeur de contrainte, démontrant désormais l'efficacité de la contrainte appliquée à modifier la structure de la bande.





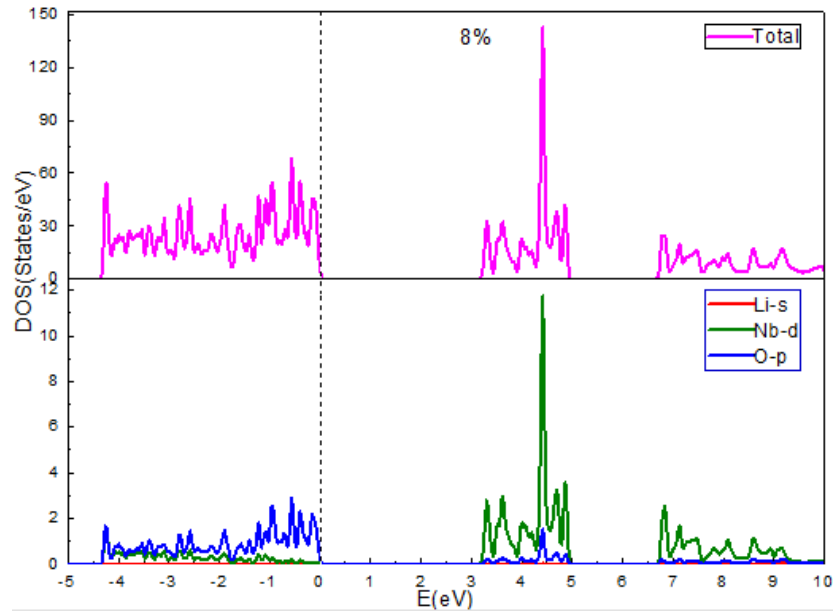


Figure III- 3: Densité d'état totale et partielle pour LiNbO_3 contraint et non contraint.

La BV est principalement composé d'états O-2p et d'une contribution moyenne d'états Nb-3d. Tandis que la BC est formé de Nb-3d et d'une faible contribution de O-2p. Les contributions des différents états dans BV et BC ne changent pas sous une contrainte uniaxiale (traction ou compression).

La longueur de la liaison Nb-O dans la structure a été calculée et le résultat est tabulé comme indiqué dans le tableau III-2.

Tableau III- 2 : Longueur de liaison calculée de Nb-O pour LiNbO_3 contraint et non contraint. L'unité est donnée en Å.

		Nb-O(1)	Nb-O(2)
LiNbO ₃	0%	1.8857	2.1176
Traction	2%	1.8942	2.1367
	4%	1.9028	2.1560
	6%	1.9116	2.1755
	8%	1.9205	2.1952
Compression	-2%	1.8773	2.0987
	-4%	1.8691	2.0880
	-6%	1.8610	2.0615
	-8%	1.8530	2.0433

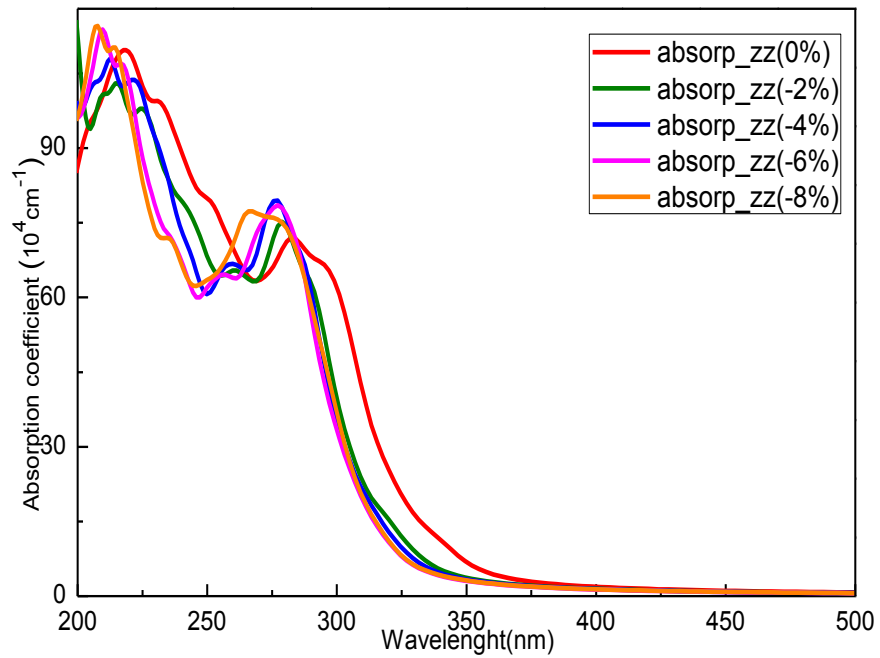
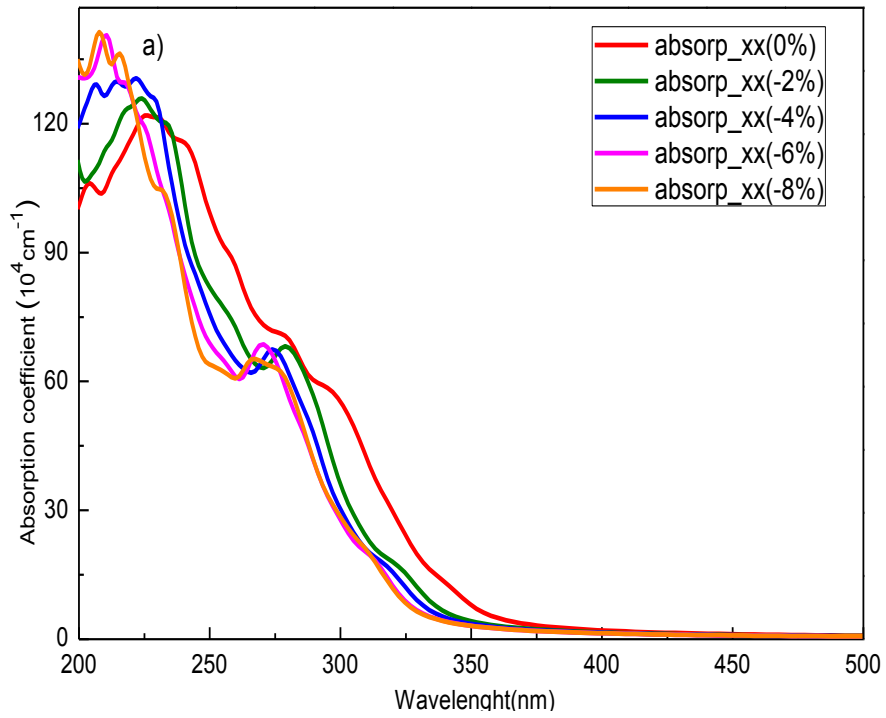
Chaque cation de niobium est entouré de six anions d'oxygènes avec deux longueurs de liaison différentes. D'après le tableau III-2, sous contrainte de traction, la longueur de la liaison augmente, puis sous contrainte de compression, la longueur de la liaison diminue et le chevauchement d'électrons devient plus étendu, améliorant ainsi l'interaction dans la liaison chimique et augmentant alors la bande interdite.

3. Propriétés optiques

L'étude des caractéristiques optiques est effectuée dans cette section par l'approximation GGA-PBE. A noter que le matériau étudié consiste en une structure trigonale. Des calculs sont donc indispensables dans deux directions, à savoir xx ($= yy$) et zz , pour caractériser les propriétés optiques linéaires. Afin d'étudier la réponse optique inter-bande de LiNbO_3 sous l'effet de la contrainte, la valeur de l'absorption optique est principalement calculée en fonction de la longueur d'onde du photon incident. Les spectres d'absorptions optiques d'un matériau semi-conducteur jouent un rôle impératif car il fournit des informations de base sur sa structure et sa bande interdite optique. L'absorption optique peut être divisée en trois régions critiques. La première, qui implique une région à faible absorption, est dérivée des défauts et d'impuretés. La seconde est la zone de bord d'absorption qui est causée par le désordre du système. La dernière désigne la région de forte absorption qui définit la bande interdite d'énergie optique.

Le spectre d'absorption sous contrainte par rapport au semi-conducteur LiNbO_3 sans contrainte dans les deux directions x et z est montré sur la figure III-4. D'une manière générale, si le cristal est déformé, la courbe d'absorption se déplacera vers des longueurs d'ondes plus courte ou plus longue. L'intensité et la netteté des pics du spectre d'absorption dépendent en grande partie du nombre d'états occupés et inoccupés, ainsi que de la dégénérescence du niveau énergétique. Il est démontré que le LiNbO_3 non contraint possède un grand coefficient d'absorption dans l'ultraviolet (UV), et des valeurs moins significatives à la lumière visible. De plus, en augmentant la contrainte de traction, les pics des spectres d'absorptions augmentent de manière significative dans la zone de la lumière visible et émergent significativement vers de grande longueur d'onde. En conséquence, plus de photons sont absorbés. Ce phénomène peut être dû à l'augmentation des points dégénérés causée par la contrainte de traction, comme montré sur la figure III-4 (b). Les résultats montrent que la condition de déformation en compression déplace les points de départ des pics associés à

l'absorption des photons, vers de courte longueur d'onde comparé à l'état libre de LiNbO_3 (la figure III-4 (a)).



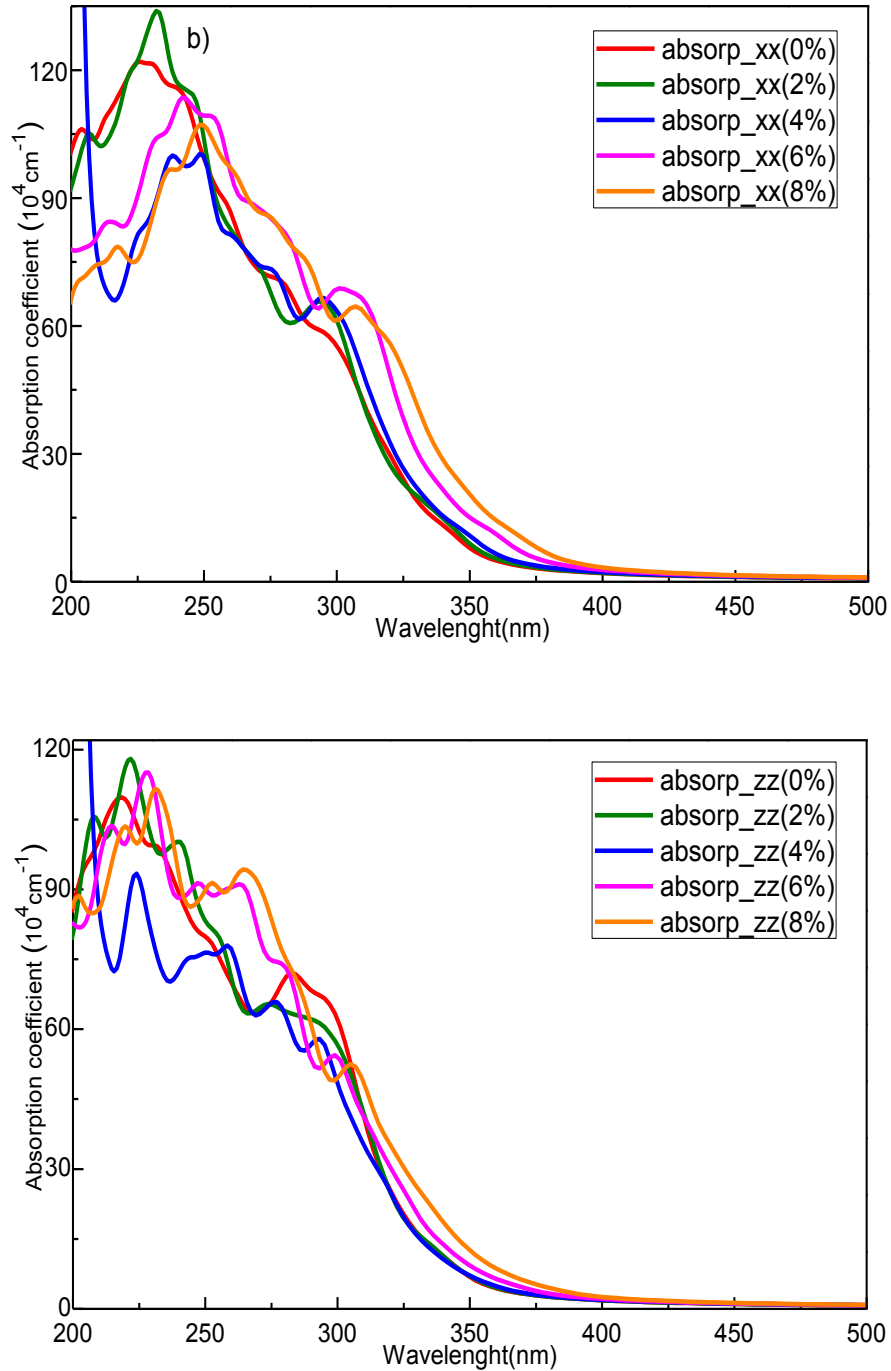
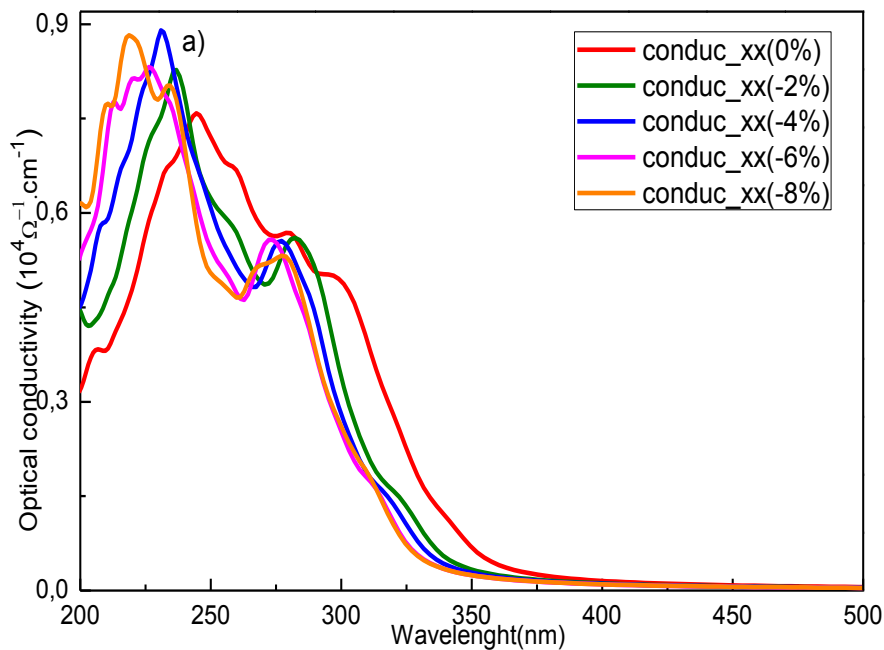


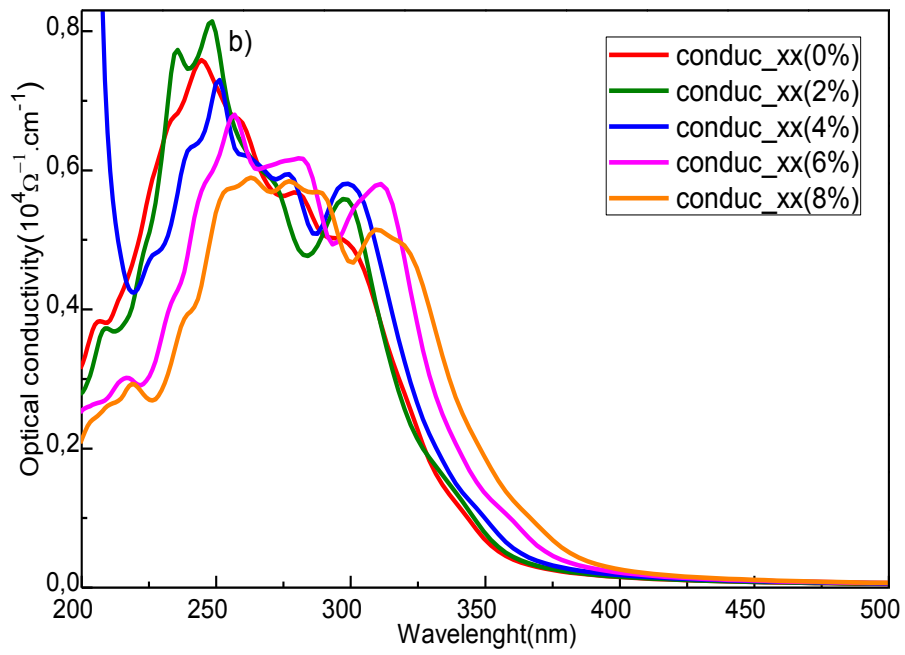
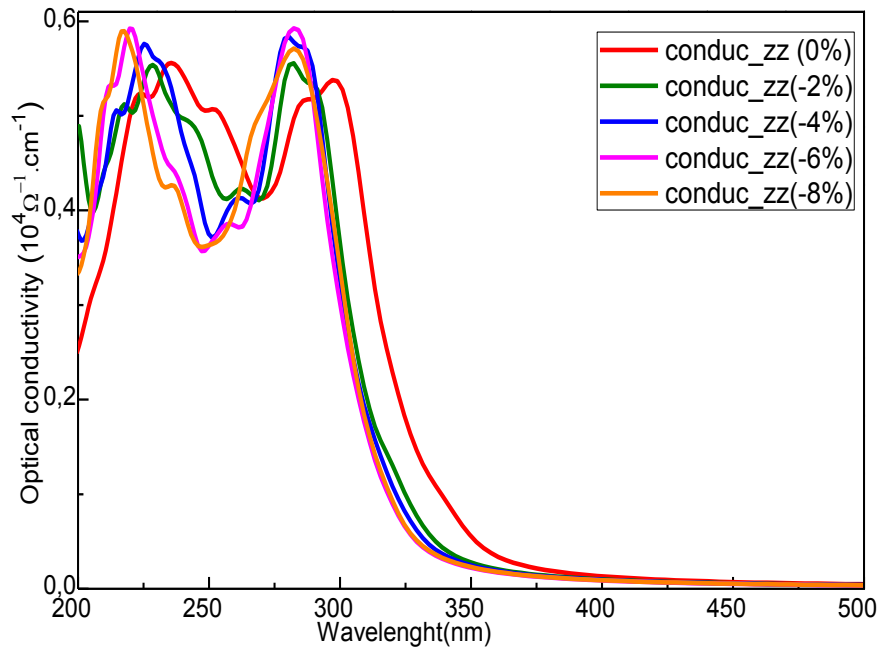
Figure III- 4: Le coefficient d'absorption de LiNbO_3 avec et sans déformation dans les deux directions x et z .

Pour le LiNbO_3 sans contrainte, les deux directions sont similaires mais clairement distinctes, en effet un pic d'absorption plus élevé est atteint dans la gamme UV dans la direction xx par rapport à zz , cependant ils sont presque les mêmes dans la région visible. La déformation uniaxiale appliquée augmente considérablement l'anisotropie ; on remarque que la différence entre les directions xx et zz devient beaucoup plus grande que pour le LiNbO_3

sans contrainte. En effet, des valeurs significatives sont atteintes dans la lumière visible dans la direction xx par rapport à zz et chutent rapidement vers la région infrarouge (IR) sous contrainte de traction, ainsi un comportement opposé est observé (la direction zz devient la plus significative) sous déformation de compression.

La capacité du milieu à initier la conduction est mesurée en calculant la conductivité optique $\sigma(\omega)$. La figure III-5 montre la courbe calculée $\sigma(\omega)$ pour LiNbO_3 sous contrainte externe de compression et de traction (CTS) dans les deux directions x et z. LiNbO_3 présente une conductivité optique élevée à des longueurs d'onde inférieure ou égal à 300 nm et se dégrade dans le spectre visible. Sous contrainte de traction, le premier pic de la transition de conduction électronique apparaît dans le spectre ultraviolet et la conductivité optique se déplace progressivement vers les plus longues longueurs d'onde. Ce qui indique que la conductivité optique de LiNbO_3 est sensible à la contrainte de traction (Figure III-5(b)), ce qui est remarquable pour les applications de dispositifs optoélectroniques à lumière visible. Sous contrainte de compression, il est évident que les valeurs attendues se déplacent vers des longueurs d'ondes plus courtes (Figure III-5 (a)).





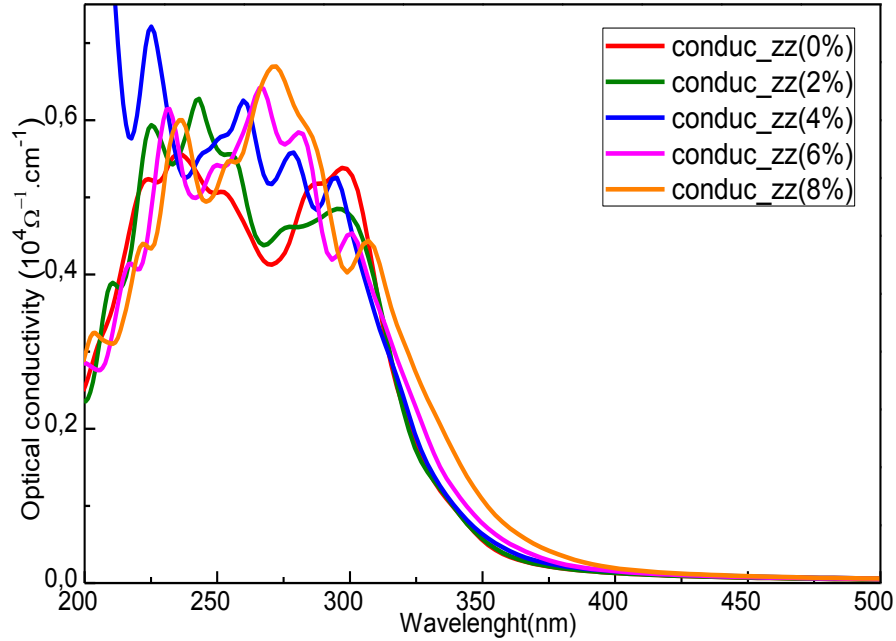


Figure III- 5: La conductivité optique de LiNbO_3 avec et sans contrainte dans les deux directions x et z .

Pour LiNbO_3 les deux directions sont distinctes, en fait elles ont une conductivité optique plus élevée dans la région UV dans la direction xx par rapport à zz , elles sont donc presque similaires dans la région du visible. de la même manière que les spectres d'absorption la contrainte uniaxiale appliquée augmente l'anisotropie de manière significative pour la conductivité optique. En effet des valeurs significatives sont atteintes dans le domaine UV dans la direction zz par rapport à xx sous contrainte de traction, ainsi on observe un comportement opposé (la direction xx devient la plus significative) sous contrainte de compression, ainsi la conductivité optique conserve une certaine similarité dans les deux directions pour le visible et chute rapidement dans l'infrarouge (IR).

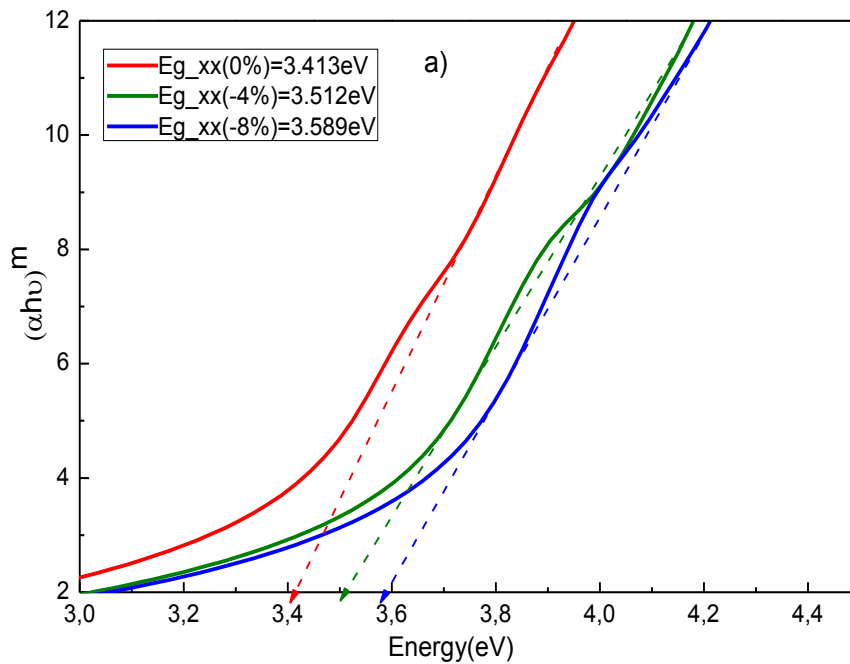
La relation entre l'absorption optique α , l'énergie du photon incident $h\nu$ et la bande interdite d'énergie optique E_g peut être établie en utilisant la relation de Tauc démontrée ci-dessous [166]:

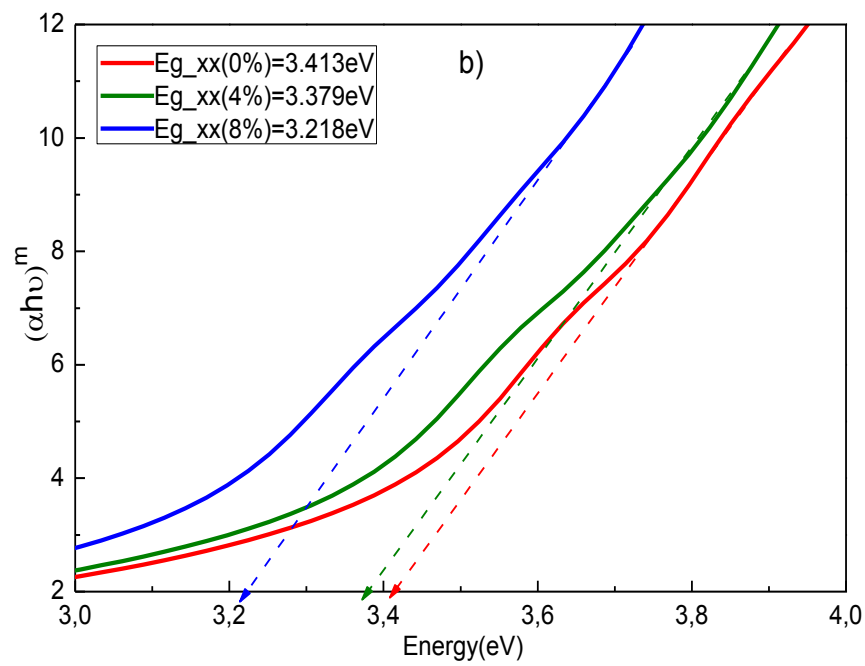
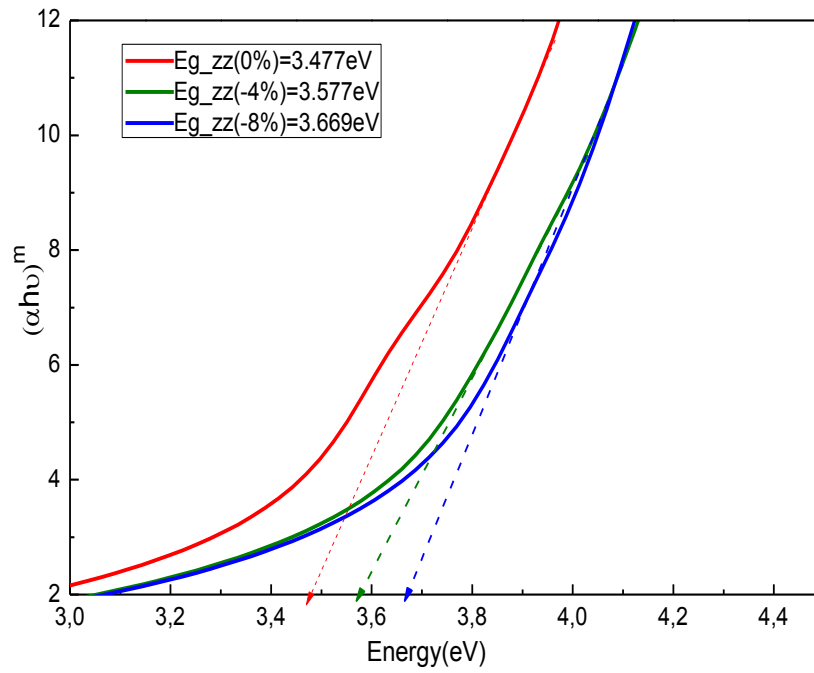
$$(\alpha h\nu)^m = A_0(h\nu - E_g) \quad \text{(III- 2)}$$

Où A_0 est une constante liée à la probabilité de transition [166], qui est appelée paramètre de queue de bande dans certains cas. La constante m est fréquemment désignée comme le facteur de puissance du mode de transition, qui dépend de la nature du composé et

du transition photonique[167]. D'une manière générale, la valeur de m indique le type de transition électronique, si elle est autorisée ou interdite et si elle est directe ou indirecte [167]. Généralement, pour les semi-conducteurs, les transitions autorisées dominent le processus d'absorption, comme rapporté par Brian D. Viezbicke et al. (et Jennifer B. Coulter et al. conviennent que), $m = 1/2$ convient mieux aux transitions indirectes et $m = 2$ aux transitions directes [168][169]. Pour les transitions indirectes (état libre et sous déformation de LiNbO_3), l'exposant m est égal à $1/2$.

Les valeurs de la bande interdite optique E_g^{opt} peuvent être obtenues en traçant $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ et en prolongeant la ligne droite pour intercepter l'axe $(h\nu)$ à $(\alpha h\nu)^m = 0$, comme illustré à la Figure III-6. Pour LiNbO_3 non contraint : $E_{g_xx} = 3.413$ eV et $E_{g_zz} = 3.477$ eV, ce qui est cohérent avec la mesure optique de 3.78 eV de la référence [156] . Les valeurs de la bande interdite optique augmentent avec la contrainte de compression et diminuent avec la contrainte de traction pour la direction xx et zz .





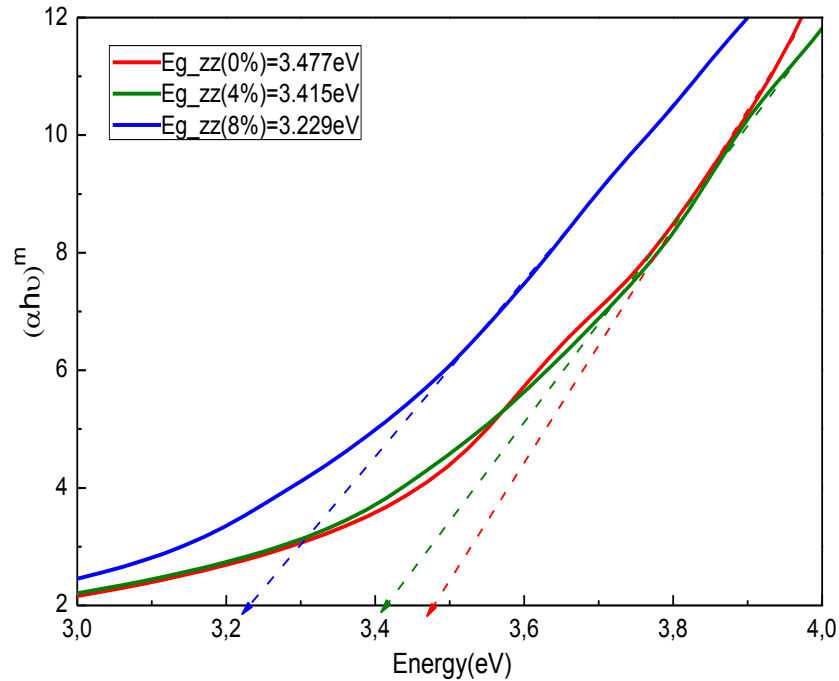


Figure III- 6: Tracé de $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ pour l'estimation de la bande interdite d'énergie optique pour LiNbO_3 avec et sans déformation, dans les deux directions x et z .

III. Conclusion

À l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé niobate de lithium LiNbO_3 ont été explorées sous diverses valeurs de déformation. L'approximation GGA-PBE a été utilisée pour déterminer de manière appropriée la bande interdite. Après l'optimisation de la structure, les résultats ont démontré que les propriétés électroniques sont étroitement liées à une contrainte externe de compression et de traction (CTS), entraînant une augmentation et une diminution de l'énergie de gap électronique de LiNbO_3 , en effet l'énergie de l'écart passe de 3.119 eV pour 8% à 3.746 eV pour -8%. De plus, les résultats calculés suggèrent que LiNbO_3 est un semi-conducteur de gap indirect d'environ 3.544 eV, ce qui est cohérent avec les données actuelles.

D'autre part, les résultats ont suggéré que le spectre d'absorption avait changé. Sous CTS varié, il y a un décalage de crête vers de longueur d'onde inférieures et supérieures. Les coefficients optiques dans les deux directions x et z sont étudiés. Pour LiNbO_3 non contraint, ils sont similaires mais significativement distincts. La déformation uniaxiale appliquée augmente considérablement l'anisotropie et la différence entre les directions xx et zz devient beaucoup plus grande. Il a également été découvert que la contrainte peut

provoquer des changements considérables dans la bande interdite optique du matériau. De plus, la capacité d'absorption et la conductivité optique sont améliorées sous contrainte de traction, ce qui est plus efficace et plus adapté aux applications optoélectroniques dans le spectre visible et ultraviolet. Ces résultats théoriques sont à confirmer par des expériences.

B. Effet de la déformation biaxiale sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de LiNbO_3

Nous discutons dans ce travail les changements d'énergie de gap avec la déformation biaxiale de LiNbO_3 en effectuant des calculs ab-initio. Aucune étude antérieure sur les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques de LiNbO_3 sous une contrainte biaxiale externe de compression et de traction (CTS) n'a été rapportée. Par conséquent, cette nouvelle recherche est justifiée et elle fournira une aide significative pour préparer des matériaux sans plomb et stables pour les cellules solaires.

Notre but c'est étudier les effets d'une déformation biaxiale de compression et de traction externe (CTS) sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du niobate de lithium par la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) [162] implémenté dans le code de simulation Wien2k [136]. L'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) a finalement été utilisée pour le calcul des propriétés électroniques et optiques [42][43], car la bande interdite de LiNbO_3 était encore trop surestimée par la fonctionnelle de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)[44].

I. Détails de calcul

La méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) [162] combiné avec l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE) [115][170] implémenté dans le package WIEN2k [136], ont été utilisés pour étudier l'effet de déformation biaxiale uniforme sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du cristal LiNbO_3 en comparaison avec l'approximation Hybride fonctionnel HSE06 [171]. Les propriétés thermoélectriques du LiNbO_3 pur et sous déformation biaxiale en compression et en traction sont calculées à l'aide du code BoltzTraP [143]. La conductivité thermique du réseau a été calculée par le modèle de Debye quasi-harmonique implémenté dans le programme GIBBS [172]. La théorie de l'énergie libre de Gibbs en tant que modèle de

Debye quasi-harmonique a été dérivée avec succès dans la référence [172]. A l'intérieur de la sphère atomique (muffin-tin), les fonctions des ondes se développent comme des combinaisons linéaires des produits de la fonction radiale et de la fonction harmonique sphérique avec un nombre quantique maximum jusqu'à $l_{\max} = 10$, tandis que dans les régions interstitielles, les ondes plane sont utilisés avec l'énergie de coupure donné par $R_{\text{MT}} * K_{\max} = 7$, où R_{MT} et K_{\max} sont respectivement le plus petit rayon de muffin-tin et le vecteur d'onde maximal dans l'espace des k. Les rayons muffin-tin 1.75 u.a, 1.86 u.a et 1.68 u.a pour chaque élément Li, Nb et O, respectivement, sont confirmés à partir de l'optimisation de la structure. La charge et le potentiel sont étendus jusqu'à $G_{\max} = 14$ (au^{-1}). De plus, les états de valence et de cœur ont été traités de manière séparée en utilisant une énergie de coupure de -6 Ry. Les nombres du maillage de K-points pour l'intégrale de la zone de Brillouin ont été sélectionnés comme $6 \times 6 \times 6$ pour les propriétés structurales, électroniques et optiques, et $10 \times 10 \times 10$ pour les propriétés thermoélectriques. Un critère d'énergie de 0,0001 Ry est choisi pour les itérations auto-cohérentes.

II. *Résultats et discussions*

1. *Propriétés structurales*

Le niobate de lithium cristallise dans une structure trigonale de symétrie hexagonale. La phase ferroélectrique ($R3c-n^{\circ}161$) existe à température ambiante et au-dessus de 1480K cette phase se transforme en phase paraélectrique ($R3\bar{c}$) [163]. La structure cristalline de la cellule unitaire de LiNbO_3 , illustrée à la figure III-7(a), a été utilisée dans l'optimisation géométrique. Les paramètres initiaux de la cellule unitaire de la structure pure dans l'approximation GGA-PBE sont $a = b = 5.198 \text{ \AA}$ et $c = 13.791 \text{ \AA}$, en accord avec les mesures théoriques et expérimentales précédentes ($a_{\text{th}} = b_{\text{th}} = 5.221 \text{ \AA}$ et $c_{\text{th}} = 14.094 \text{ \AA}$)[164]et ($a_{\text{exp}} = b_{\text{exp}} = 5.148 \text{ \AA}$ et $c_{\text{exp}} = 13.863 \text{ \AA}$) [27]. Cela confirme la précision de la simulation actuelle.

Sous déformation biaxiale, les constantes de réseau a et b reçoivent des valeurs différentes, puis fixes pour simuler la déformation biaxiale de compression ou de traction, tandis que pour toute valeur donnée de a(b), la relaxation du cristal suivant l'axe c s'effectue librement. Dans ce cas, il peut y avoir une déformation biaxiale exprimée par :

$$\epsilon_a (\%) = \epsilon_b (\%) = \frac{a(b) - a_0(b_0)}{a_0(b_0)} \quad \text{(III- 3)}$$

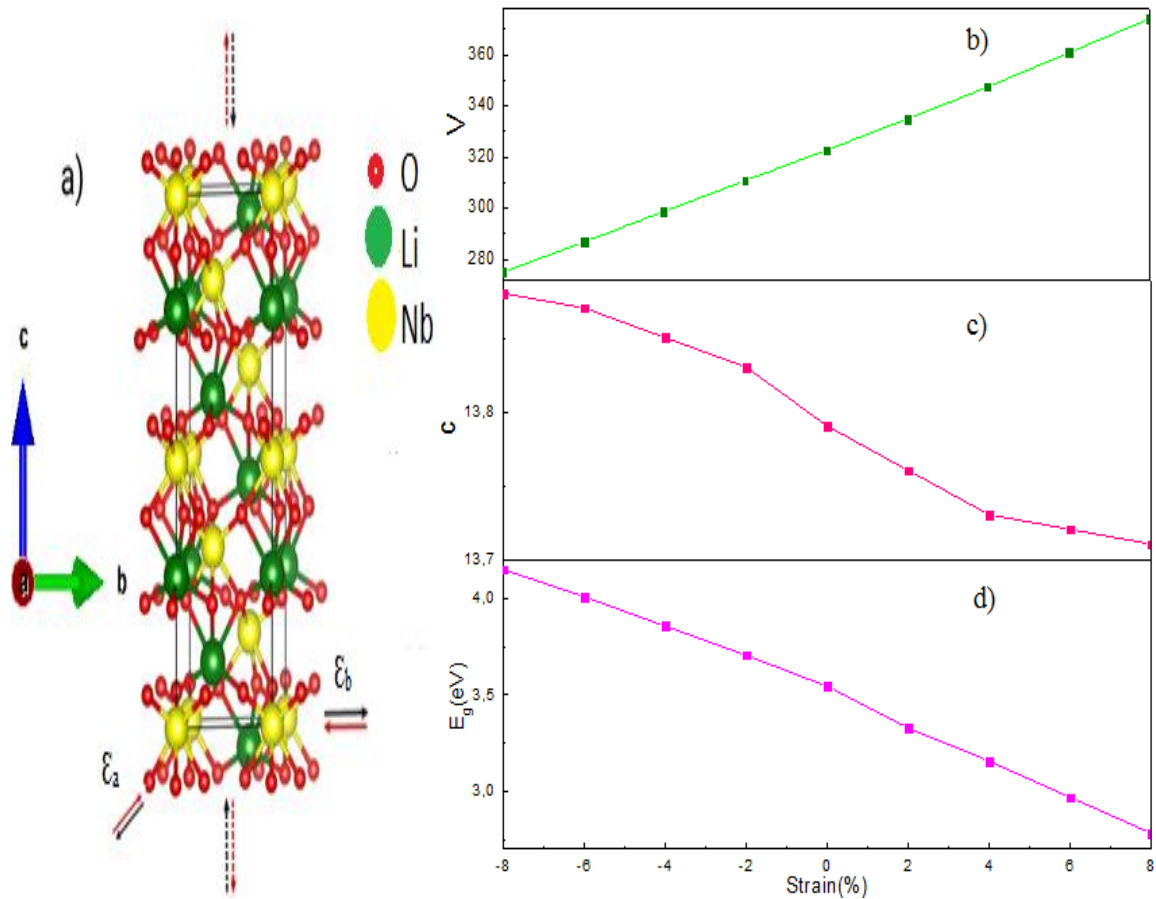


Figure III- 7: La cellule unitaire de LiNbO_3 (a). La flèche rouge-solide et noire-solide indique respectivement la contrainte de compression et de traction. Les flèches en pointillés indiquent le mouvement du réseau c sous contrainte de compression (rouge) et de traction (noir). Calcul du volume de cellule unitaire correspondant sous déformation biaxiale (b) et du paramètre de réseau c (c). L'énergie de gap correspondante sous déformation biaxiale (d).

Nous avons ensuite considéré une série de valeurs de déformation biaxiale de -8% à +8% appliquées au plan ab, avec des valeurs de déformation négatives représentant la déformation en compression et des valeurs de déformation positives représentant la déformation en traction. La figure III-7 (b et c) montre les changements des paramètres de réseau c et leurs volumes de cellule unitaire correspondants pour différentes valeurs ϵ_a (ϵ_b). On peut voir que le paramètre de réseau c augmente sous contrainte de compression biaxiale et rétrécit sous contrainte de traction biaxiale, tandis que le volume de cellule unitaire LiNbO_3 augmente ou diminue linéairement en fonction du pourcentage de déformation sous contrainte de traction et de compression respectivement.

Tableau III- 3: Paramètres de réseau d'équilibre de LiNbO_3 correspondant à l'énergie totale minimale (sous déformation biaxiale) et à l'énergie d'écart de LiNbO_3 contraint et non contraint

		a=b(Å)	c(Å)	$E_t(\text{Ry})$	$E_g(\text{eV})$
LiNbO_3	0%	5.1979	13.7909	-48648.23895457	3.544
Traction	2%	5.3019	13.7609	-48648.18721514	3.328
	4%	5.4059	13.7309	-48648.11508561	3.155
	6%	5.5098	13.7209	-48648.0322484	2.968
	8%	5.6138	13.7109	-48647.8476968	2.781
Compression	-2%	5.0940	13.8309	-48648.2130008	3.706
	-4%	4.9900	13.8509	-48648.1178659	3.857
	-6%	4.8861	13.8709	-48647.9527319	4.010
	-8%	4.7821	13.8809	-48647.6998406	4.152

De cela, nous pouvons conclure que le changement de paramètre du réseau c présente une capacité de conservation relativement faible à maintenir le volume cristallin constant lorsque le plan ab est déformé. Cela entraîne une déformation structurelle de la cellule unitaire de LiNbO_3 . De plus, les résultats montrent que les énergies totales des systèmes déduits des calculs de champ auto-cohérent (SCF) augmentent avec l'augmentation de la déformation biaxiale en compression et en traction (voir le tableau III-3).

Les calculs des énergies de formation du LiNbO_3 contraint et non contraint donnent une idée sur la stabilité et les possibilités de synthèse des composés étudiés. L'énergie de formation est estimée selon l'expression suivante [173][174] :

$$E_{\text{formation}}^{\text{LiNbO}_3} = \frac{1}{x+y+z} [E_{\text{total}}^{\text{LiNbO}_3} - (xE_{\text{solide}}^{\text{Li}} + yE_{\text{solide}}^{\text{Nb}} + zE_{\text{solide}}^{\text{O}})] \quad (\text{III- 4})$$

Où x, y et z sont les nombres des atomes Li, Nb et O dans la cellule unitaire, respectivement. $E_{\text{total}}^{\text{LiNbO}_3}$, $E_{\text{solide}}^{\text{Li}}$, $E_{\text{solide}}^{\text{Nb}}$ and $E_{\text{solide}}^{\text{O}}$ sont les énergies totales calculées de LiNbO_3 , Li, Nb et O, respectivement. Le tableau III-4 a montré que les énergies de formation de LiNbO_3 contraint et non contraint prennent des valeurs négatives, indiquant que ces systèmes sont thermodynamiquement stables et peuvent être facilement fabriqués expérimentalement. D'autre part, les résultats montrent que l'énergie de formation de LiNbO_3 augmente sous effet de la déformation biaxiale en compression et en traction. Évidemment, les systèmes les plus stables sont ceux avec des énergies de formation plus faibles, ce qui est le cas pour la structure de LiNbO_3 non contraint.

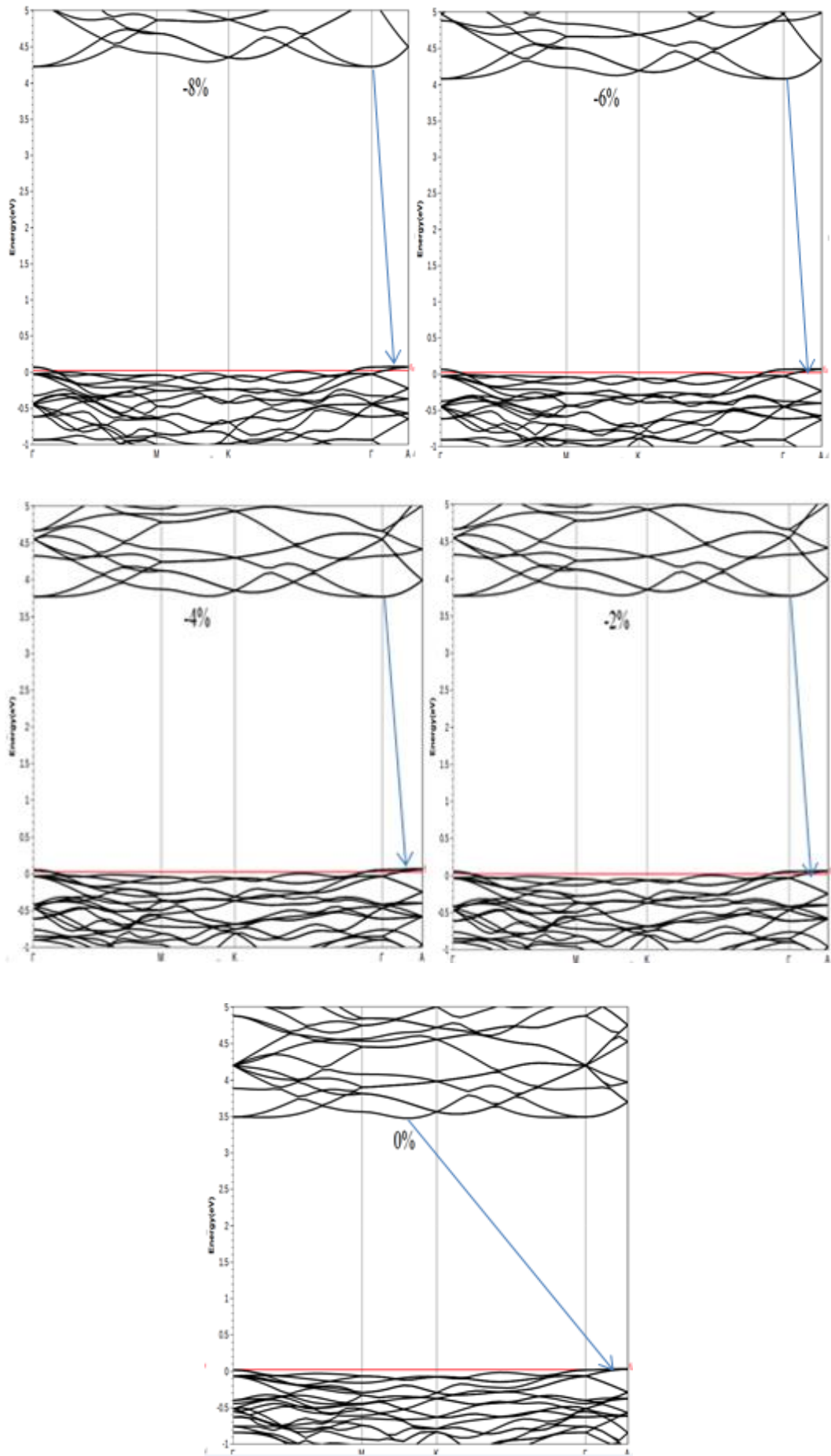
Tableau III- 4: Energie de formation pour LiNbO_3 contraint et non contraint.

	-8 %	-6%	-4%	-2%	0%	2%	4%	6%	8%
E_f (eV)	-4.156	-4.271	-4.345	-4.389	-4.400	-4.377	-4.344	-4.307	-4.223

2. Propriétés électroniques

Dans cette étude, le potentiel d'échange et de corrélation est traité en premier temps par l'approximation (GGA-PBE). Dans la première zone de Brillouin, le long des directions de haute symétrie, la structure de bande pour LiNbO_3 contraint et non contraint est affichée dans la figure III-8. On voit à partir de la structure de bande pour LiNbO_3 non contraint un comportement semi-conducteur indirect, avec $E_g=3.544$ eV, ce qui est proche de celle expérimentale [156][157][158].

Sous déformation biaxiale de compression, le gap reste indirect au niveau des mêmes segments (ΓA) et (MK) que le LiNbO_3 non contraint, avec une augmentation de l'énergie interdit par augmentation de la déformation en compression : de 3.706 pour -2% à une valeur de 4.152 pour - 8 % (voir tableau III-3 et figure III-7(d)). Cependant, sous une contrainte de traction biaxiale, l'espace tend d'être un espace direct. En effet, on constate un rapprochement de (MBC) vers (MBV) et le gap se produit au niveau du segment (ΓA) (pour MBV) et au point Γ (pour MBC), on observe un comportement inverse de l'énergie du gap, qui diminue avec une déformation en traction croissante (de 3.328 eV pour 2 % à 2.781 eV pour 8 %). Il faut également se rappeler que l'application d'une contrainte biaxiale compressive implique une réduction globale du volume de la maille unitaire (Figure III-7(b)). Cela signifie que la distance interatomique effective se réduit, entraînant des interactions plus fortes entre atomes adjacents et provoquant un confinement et un renforcement des liaisons entre eux. Par conséquent, la libération d'électrons sera faible et l'écart principal augmentera. Cependant, sous contrainte de traction, la bande interdite diminue du fait de la mobilité des porteurs de charge amélioré, provoquée par l'affaiblissement des liaisons atomiques facilitant leur rupture.



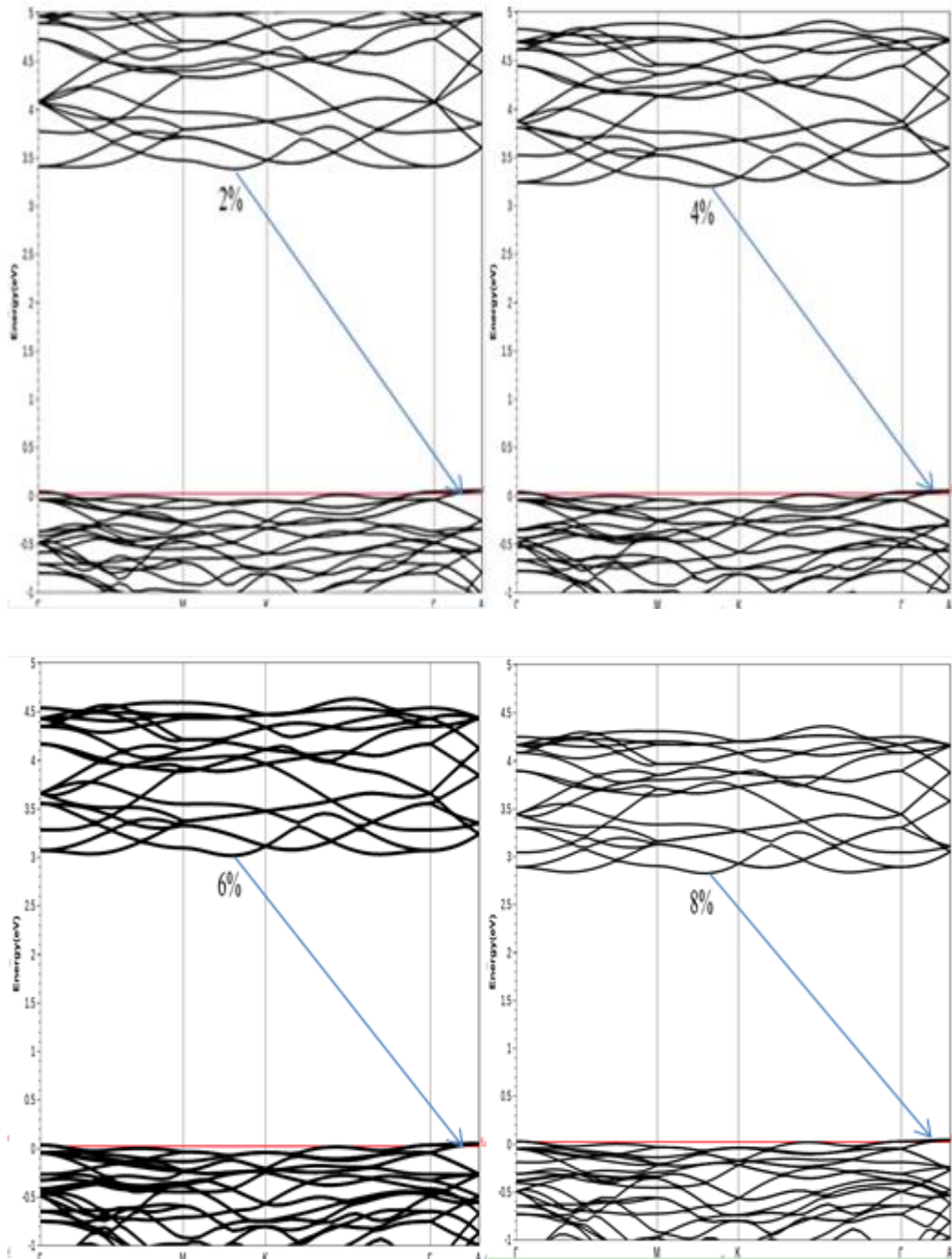


Figure III- 8: Structure de bande pour LiNbO_3 contraint et non contraint.

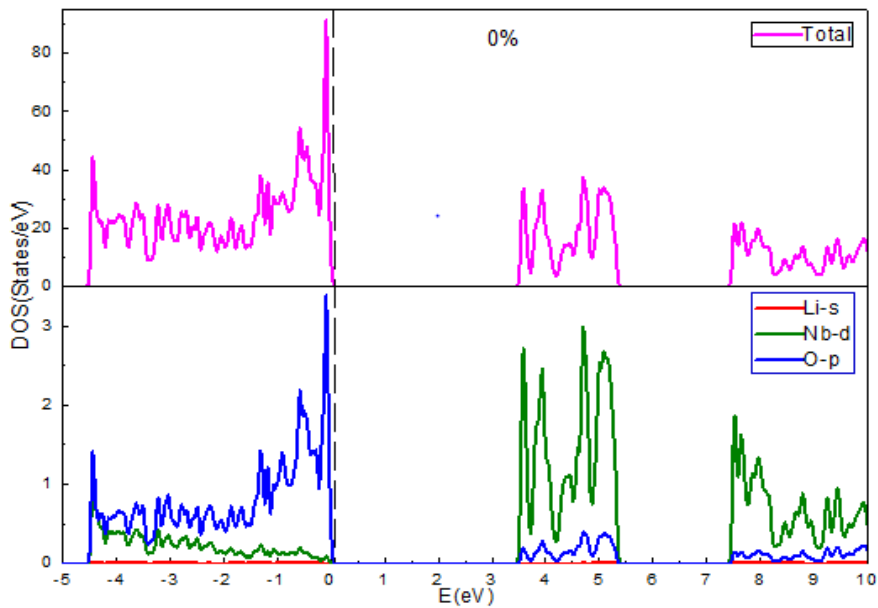
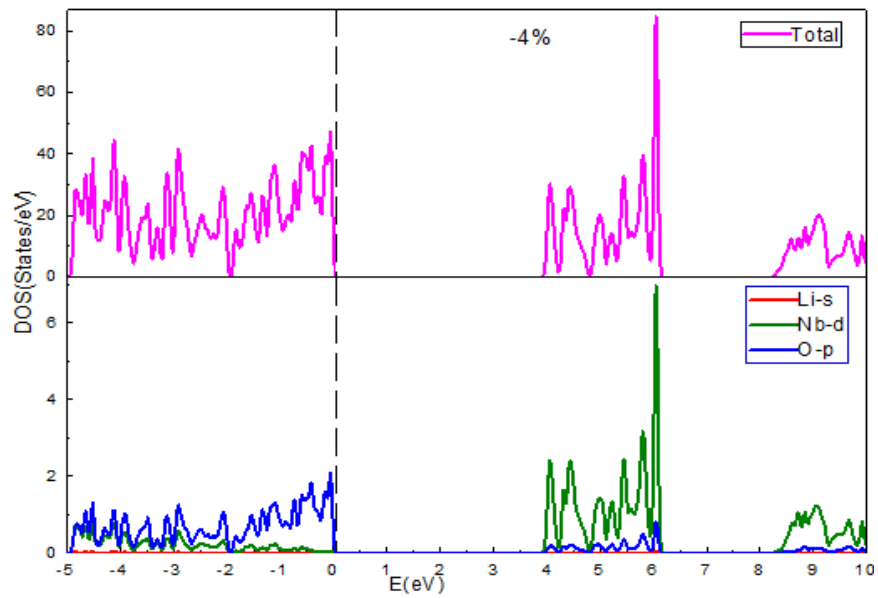
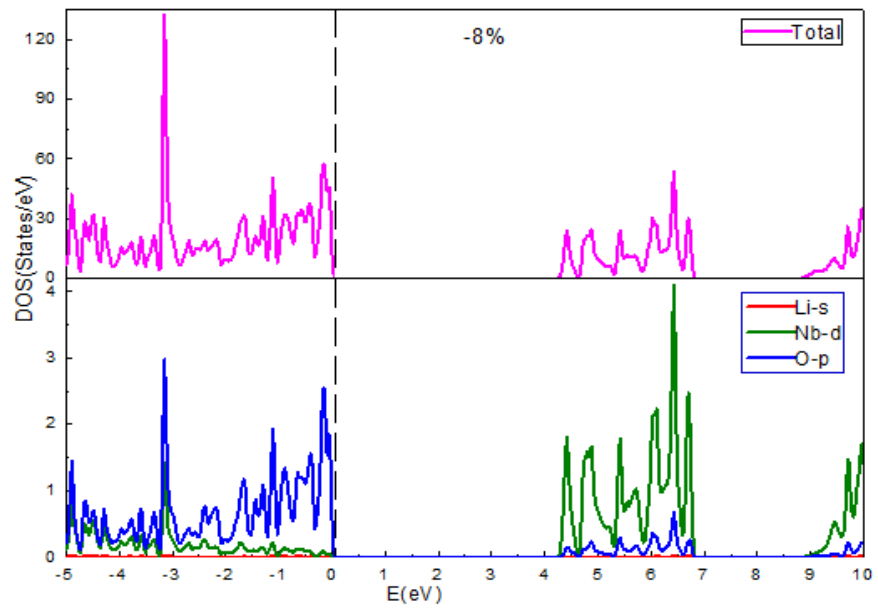
L'énergie de la bande interdite est donnée également par l'approximation HSE06 comme montré dans le tableau III-5. Mais la valeur la plus proche de la valeur expérimentale (3.78 eV [156][157][158]) est donnée par l'approche GGA-PBE, de sorte qu'elle est utilisée pour calculer les propriétés électroniques ,optiques et thermoélectriques dans ce qui suit.

Tableau III- 5: Energie de gap pour LiNbO_3 contraint et non contraint en utilisant l'approximation PBE-GGA et HSE06.

	-8%	-6%	-4%	-2%	0%	2%	4%	6%	8%
GGA-PBE (eV)	4.152	4.010	3.857	3.706	3.544	3.328	3.155	2.968	2.781
HSE06 (eV)	6.300	6.167	6.017	5.890	5.572	5.457	5.248	5.042	4.832

Les propriétés électroniques de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale sont réalisées pour une série de valeurs de déformations allant de -8% à 8%. Les résultats obtenus montrent un comportement similaire pour la densité d'états totale et partielle (DOS) avec un décalage sur les positions de pic illustré à la figure III-9. Pour plus de clarté, la DOS pour $\delta = -8\%$; -4% ; 0% ; 4% et 8% étaient représentés. La BV est principalement dominé par O-2p avec la faible contribution de Nb-3d. Les minima de la BC (bande de conduction) contiennent les contributions de Nb-d et les faibles contributions des états O-p. D'après le DOS de la figure III-9, la compression et la traction imposées ont affecté la bande interdite de LiNbO_3 . En effet les états s'éloignent des minima de la BC vers une énergie plus élevée par effet de compression et vers une énergie plus faible par effet de traction. Alors que les contributions des différents états en BV et BC ne changent pas sous la contrainte biaxiale.

On peut clairement voir que les maxima de la BV ne sont presque pas affectés par la déformation biaxiale appliquée, alors que le changement d'écart d'énergie est principalement causé par le changement des minima de la BC, qui augmentent et diminuent avec l'augmentation de la déformation biaxiale en compression et en traction respectivement. En effet, sous la contrainte de traction, et au-dessus d'EF, les états Li-s et O-p s'hybrident avec les états Nb-d, réduisant ainsi la bande interdite. Lorsque la contrainte de traction augmente, l'hybridation entre les états Li-s, O-p et Nb-d est améliorée, de sorte que la bande interdite est de plus en plus réduite. Cependant, la même description peut être faite pour le cas de la contrainte de compression, où une augmentation progressive et rapide de la BC semble conduire à une augmentation de la bande interdite.



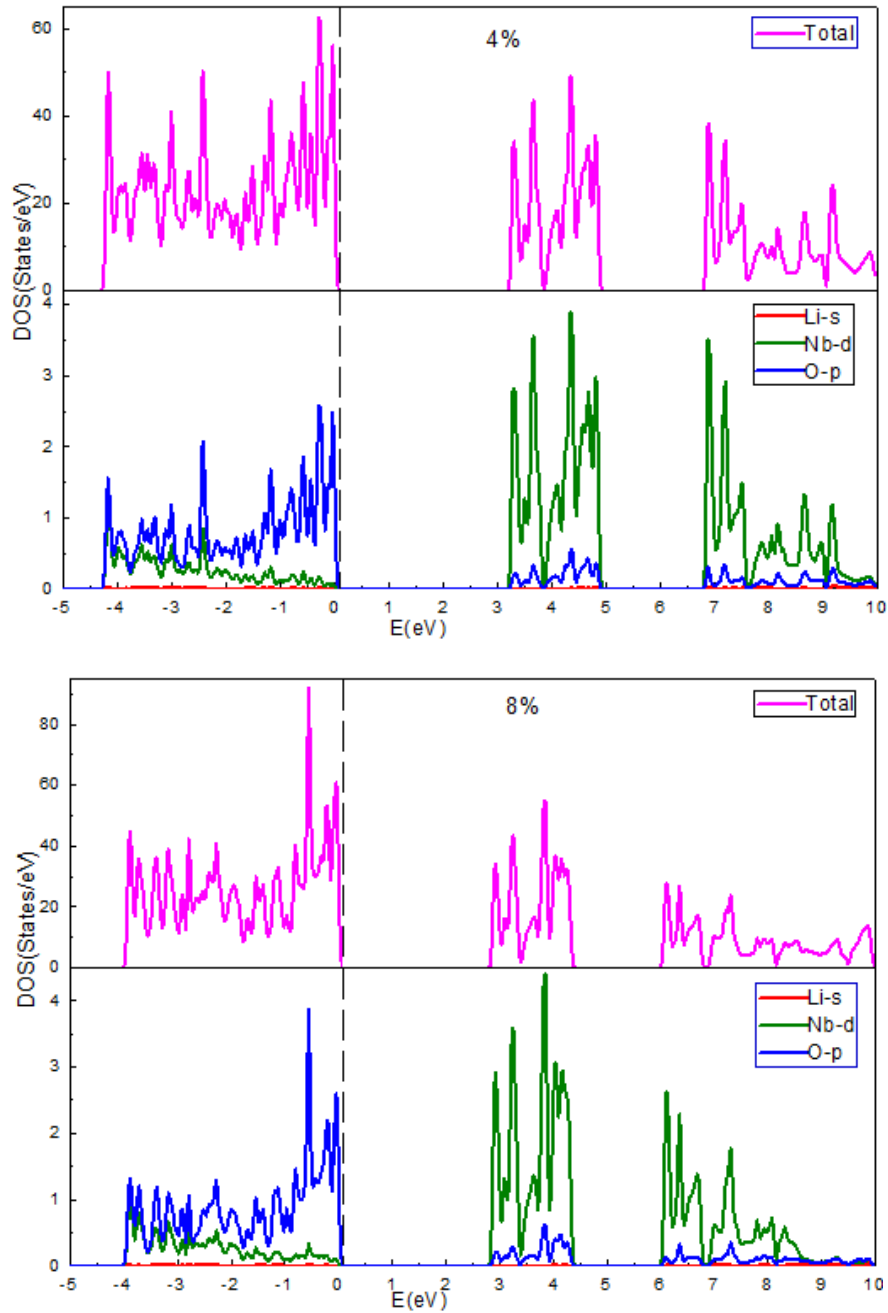


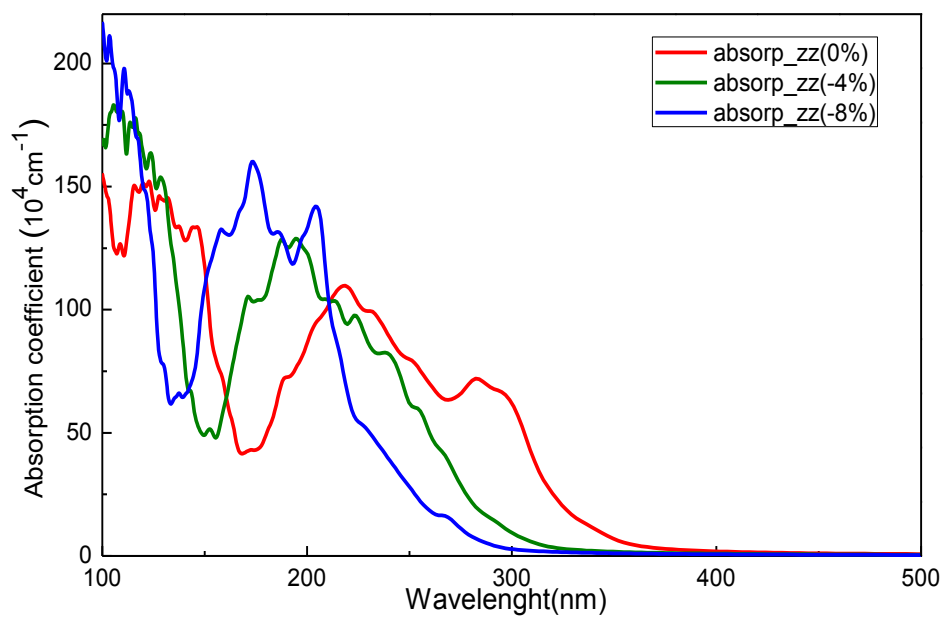
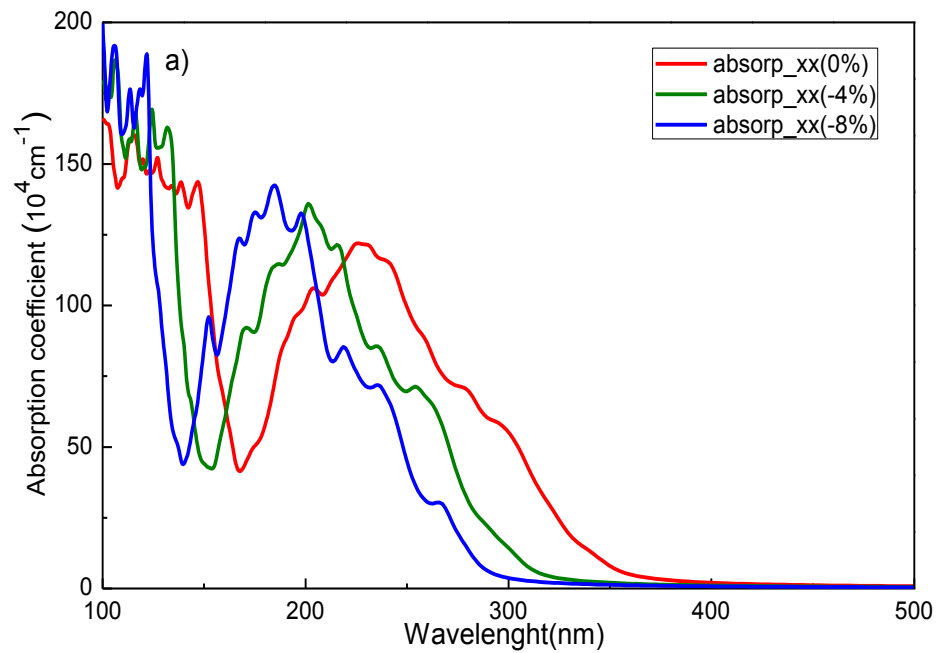
Figure III- 9: Densité d'état totale et partielle pour LiNbO_3 contraint et non contraint.

3. Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques est réalisée en utilisant l'approximation GGA-PBE. La figure III-10 présente le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ calculé avant et après l'application de la déformation biaxiale pour LiNbO_3 respectivement.

Les propriétés optiques obtenues montrent un comportement anisotrope prononcé entre les composantes (xx) et (zz) du tenseur diélectrique, correspondant au champ électrique

le long des deux axes cristallographiques. Cette anisotropie optique est le résultat direct de l'anisotropie structurale des composés LiNbO_3 non contraints et contraints (matériaux asymétriques). En général, si nous appliquons un effet de déformation à un cristal, nous constatons que la courbe se décale vers les longueurs d'onde longues ou courtes. Alors que l'intensité et la netteté des pics dans le spectre d'absorption est fortement lié au nombre des états occupés et non occupés et de la dégénérescence des niveaux d'énergie [40].



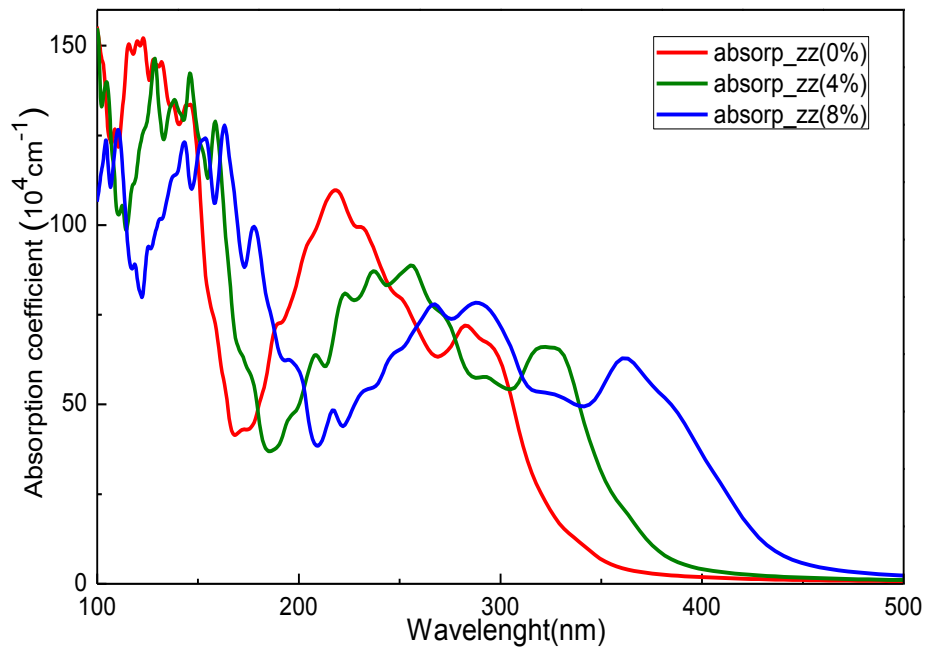
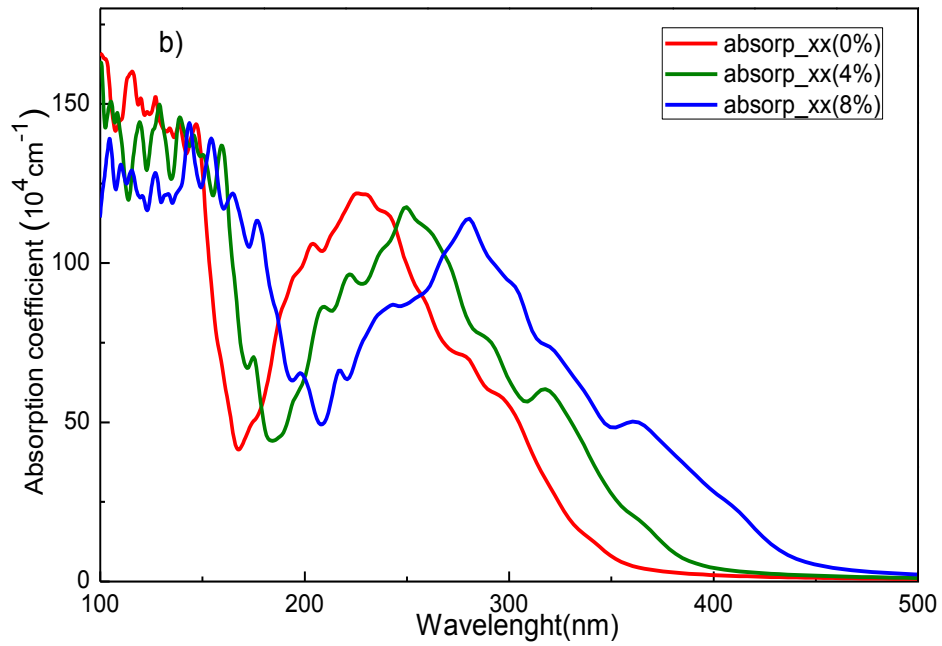
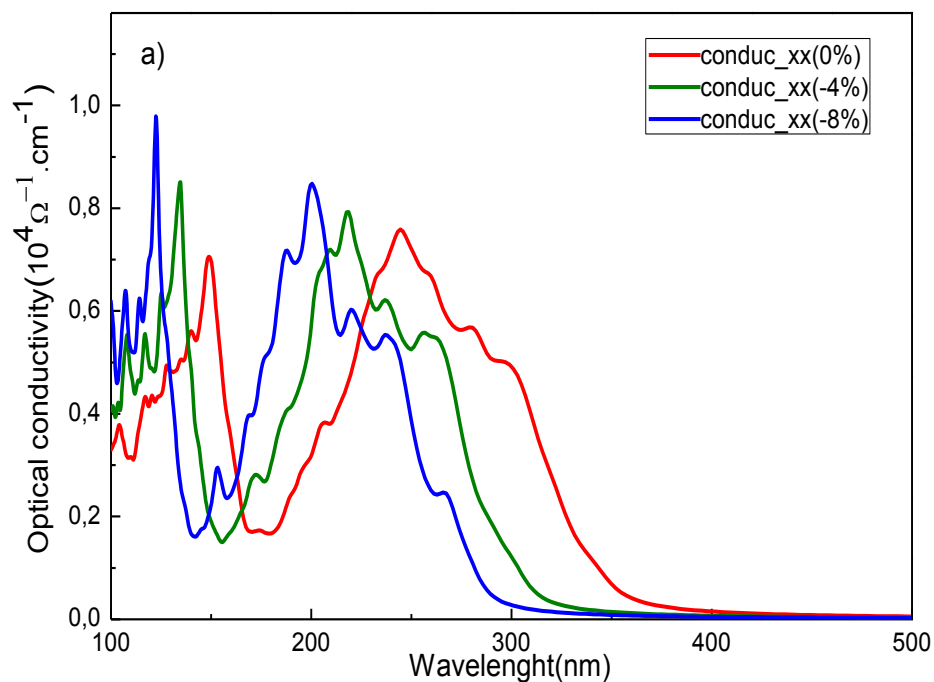


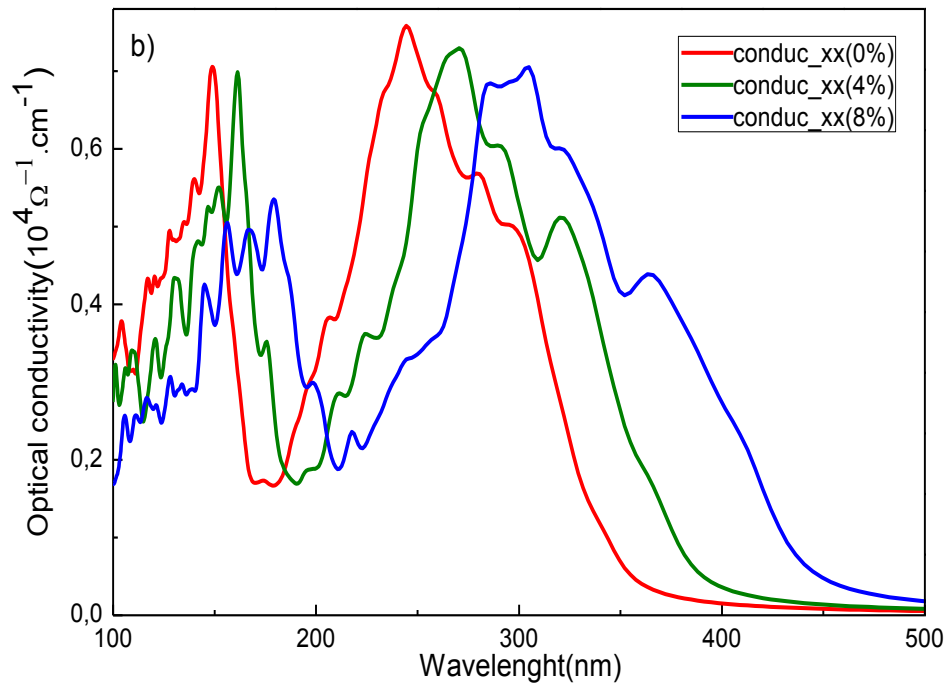
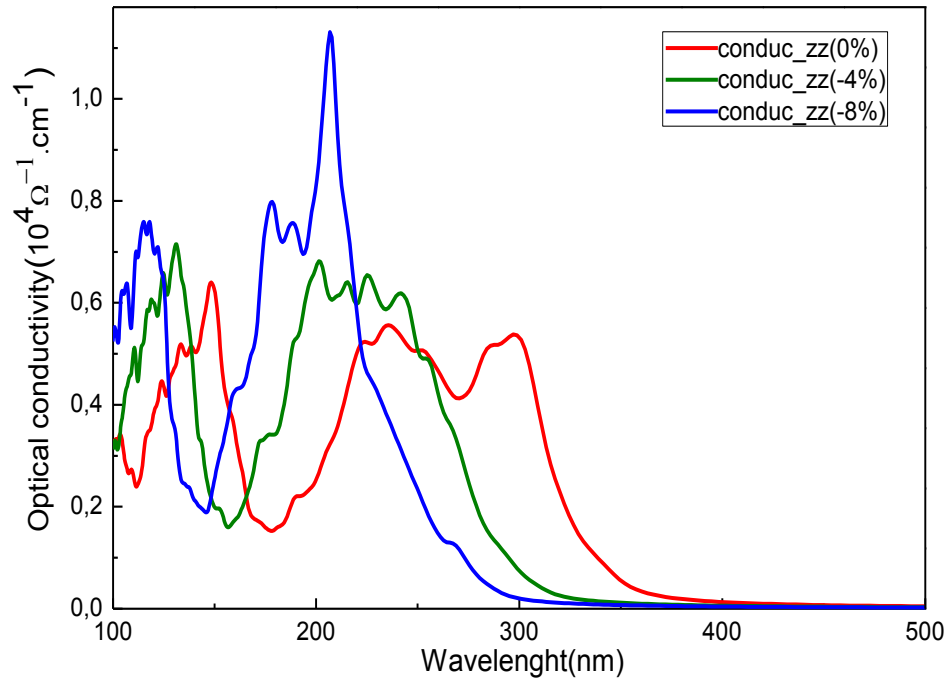
Figure III-10: Le coefficient d'absorption de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale dans les deux directions x et z .

Il est évident que LiNbO_3 non contraint à un large coefficient d'absorption dans la région ultraviolette (UV) autour de $5 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$ à $\lambda = 300 \text{ nm}$. Un comportement assez cohérent des contributions parallèles (direction z) et perpendiculaires (direction x) du spectre d'absorption peut être observé. De plus, en augmentant la contrainte de traction, le pic du

spectre d'absorption se développe de manière significative dans la plage visible vers de longueur d'onde plus longues. En conséquence, plus de photons sont absorbés. Cela est attribué à l'augmentation des points de dégradation due à la contrainte de traction, comme illustré sur la figure III-10 (b). Alors qu'une valeur significative est atteinte dans l'UV et la lumière visible dans la direction xx par rapport à zz, avec une chute rapide vers le domaine visible, la contrainte de traction appliquée augmente donc considérablement l'anisotropie. Sous contrainte de compression, les résultats dans les deux directions x et z sont presque similaires et montrent que la condition de contrainte de compression décale l'apparition des pics associés à l'absorption de photons vers des longueurs d'onde courtes en comparaison avec la condition libre (voir la figure III-10(a)).

La capacité du milieu à initier la conduction est mesurée en calculant la conductivité optique $\sigma(\omega)$. La figure III-11 montre les courbes $\sigma(\omega)$ calculées de LiNbO_3 avant et après l'application d'une contrainte biaxiale, respectivement. La conductivité commence à augmenter de la région visible à la région UV, et a un pic maximum dans la région UV, alors qu'elle s'annule à des énergies plus élevées dans la région IR. Pour LiNbO_3 , les deux directions xx et zz sont différentes ; en fait, la conductivité pour la région UV dans la direction x est supérieure à celle dans la direction z, et presque la même dans la région du visible.





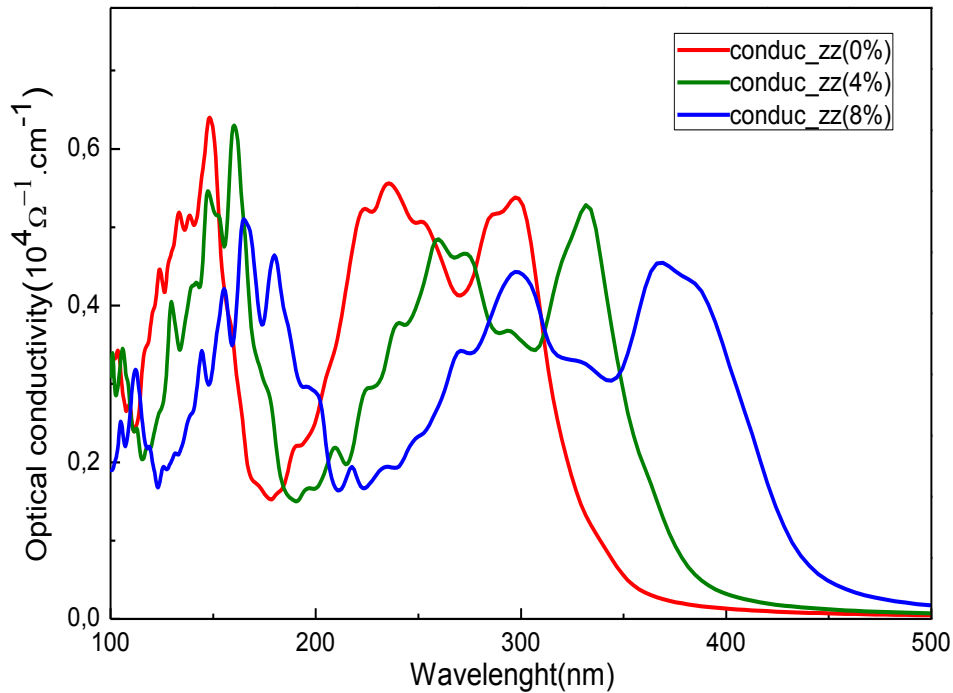


Figure III- 11: La conductivité optique de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale dans les deux directions x et z .

Sous contrainte de traction, la conductivité optique de LiNbO_3 se déplace progressivement vers des longueurs d'onde plus longues. Ce qui indique que la conductivité optique de LiNbO_3 est sensible sous contrainte de traction (Figure III-11 (b)), ce qui est remarquable pour les applications dans les dispositifs optoélectroniques à lumière visible. Alors que des valeurs significatives sont atteintes dans l'UV et la lumière visible dans la direction xx par rapport à zz et chutent rapidement vers la région infrarouge (IR) de la même manière que le LiNbO_3 libre. Sous contrainte de compression, il est évident que les valeurs attendues se déplacent vers les longueurs d'onde les plus courtes (Figure III-11 (a)). Ainsi les conductivités optiques sont distinctes mais conservent une certaine similarité pour les deux directions. La déformation biaxiale compressive appliquée diminue significativement l'anisotropie entre les deux directions.

4. Propriétés thermoélectriques

Pour comprendre les caractéristiques thermoélectrique d'un composé, les coefficients de transfert proches des niveaux de Fermi sont déterminés en fonction de la variation de la température, tels que la conductivité électrique par rapport au temps de relaxation (σ/τ), le coefficient Seebeck (S), la conductivité thermique (κ), le facteur de mérite (ZT) et le facteur

de puissance (PF). Grace à la théorie du transport de Boltzmann, implémentée dans le code BoltzTraP[143], les propriétés thermoélectriques (TE) des matériaux peuvent être déterminées à proximité de l'énergie de Fermi. En plus, les composés thermoélectriques peuvent être largement utilisés pour convertir la chaleur en énergie électrique. L'efficacité de cette conversion est déterminée par le facteur de mérite (ZT) qui est sans dimension, et qui est défini par l'expression mathématique $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ [175]. T, S, κ and σ représentent respectivement la température absolue, le coefficient Seebeck, la conductivité thermique et la conductivité électrique.

Pour obtenir les valeurs de σ et κ , une approximation de temps de relaxation constant est généralement utilisée [5]. Cependant, le temps de relaxation τ diminue avec l'augmentation de la concentration en porteurs. Afin de décrire avec précision le temps de relaxation τ , une dérivation du temps de relaxation τ et des mobilités des porteurs μ du système combinée à la DFT est proposée. Une combinaison des méthodes expérimentales et théoriques a été montrée pour estimer le temps de relaxation τ dans des études théoriques [51][52]. Afin de trouver le temps de relaxation des trous et des électrons, Bardeen et Shockley ont proposé la théorie du potentiel de déformation, où le temps de relaxation peut être exprimé par l'expression de Singlevalley [30]. Dans le cas d'un dopage important, le temps de relaxation du porteur peut s'exprimer par la formule empirique : $\tau = AT^{-1}n^{-1/3}$, où A est une constante du matériau [53], avec τ en s, T en K, n en cm^{-3} . Ong et al. [51] ont supposé une dépendance électron-phonon approximative de T correspondant à $\sigma \propto T^{-1}$, bien qu'il existe une forme standard électron-phonon $\tau \propto T^{-1/3}$ pour la dépendance au dopage [51].

Dans les équations de Boltzmann, le coefficient de transport de la conduction électrique peut être déterminé comme [176]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i, k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{\delta(\varepsilon)} \quad \text{(III- 5)}$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, k) = e^2 \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, \vec{k}) v_{\beta}(i, \vec{k}) \quad \text{(III- 6)}$$

Dans les relations ci-dessus, N représente le nombre de k points, et $\sigma_{\alpha\beta}(i, k)$ représente le tenseur de transport écrit en fonction de τ et de la vitesse de groupe v, et e est la charge de l'électron.

La conductivité thermique détermine les performances de protection thermique, il existe donc une forte incitation à réduire davantage la conductivité thermique du matériau

[55][56]. La conductivité thermique totale (κ) provient des contributions des électrons (κ_e) et du réseau (κ_L), $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$. L'ampleur de la contribution des électrons peut être estimée par la loi de Wiedemann-Franz [57]. La conductivité thermique du réseau est généralement calculée à l'aide de la DFT. Une faible conductivité thermique du réseau est cruciale pour les propriétés thermoélectriques élevées des matériaux. La formation d'un modèle d'apprentissage automatique pour prédire la conductivité thermique du réseau peut fournir un moyen efficace d'identifier les composés à faible conductivité thermique du réseau. En règle générale, les matériaux à faible conductivité thermique ont généralement les caractéristiques d'une grande masse atomique moyenne [58][59], de sorte que l'augmentation de la masse des éléments constitutifs est largement utilisée pour supprimer la conductivité thermique du réseau de divers matériaux [60][61].

κ_L a été étudié par Slack [177] et Berman [178] en utilisant le paramètre de Grüneisen et la température de Debye, comme dans l'expression :

$$\kappa_L = A \frac{M_{\alpha\nu} \theta^3 V^{1/3}}{\gamma^2 T n^{2/3}} \quad (\text{III- 7})$$

Où A , $M_{\alpha\nu}$, θ , V , γ^3 , T et n sont respectivement un coefficient dépendant de γ (en $\text{W mol/kg/m}^2/\text{K}^3$), la masse moyenne (en kg/mol), la température acoustique de Debye (en K), le volume moyen (en m^3), le paramètre de Grüneisen obtenu à partir du rapport de Poisson (σ), la température absolue (en K), et le nombre d'atomes par cellule unitaire. Julian [179] propose la constante A en utilisant le paramètre de Grüneisen, comme dans l'équation :

$$A = 1 - \frac{2.43 \times 10^{-8}}{\frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}} \quad (\text{III- 8})$$

Slack [177] a conclu que A égal à 3.04×10^{-8} pour $\gamma \approx 2$. A partir des équations (III-7) et (III-8), la dépendance de κ_L et θ , γ and T peut être exprimée comme :

$$\kappa_L = \left(\frac{2.43 \times 10^{-8}}{\gamma^2 - \gamma(0.514) + (0.228)} \right) \frac{M_{\alpha\nu} \theta^3 V^{1/3}}{T n^{2/3}} \quad (\text{III- 9})$$

La conductivité électrique σ , la conductivité thermique électronique et le coefficient Seebeck S , peuvent être déduits sur la base d'une approximation du temps de relaxation constant par les expressions suivantes [180]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int_0^0 \sigma_{\alpha\beta}(\mathcal{E}) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right] d\mathcal{E} \quad (\text{III- 10})$$

$$\kappa_{e\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int_0^0 \sigma_{\alpha\beta}(\mathcal{E}) (\mathcal{E} - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right] d\mathcal{E} \quad (\text{III- 11})$$

$$S_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega \sigma_{\alpha\beta}(T; \mu)} \int_0^{\infty} \sigma_{\alpha\beta}(\mathcal{E})(\mathcal{E} - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right] d\mathcal{E} \quad (\text{III- 12})$$

Ici α et β correspondent aux indicateurs tensoriels, μ , Ω , \mathcal{E} , e et f sont respectivement le potentiel chimique, le volume de chaque cellule unitaire, l'énergie de la bande, la charge de l'électron et la fonction de distribution de Fermi-Dirac du transporteur. Pour un matériau TE compétent, il est toujours souhaitable qu'il possède un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés, cependant une conductivité thermique trapue. De plus, un facteur de mérite et un facteur de puissance élevé sont également recherchés [181].

Ainsi, les coefficients de transport, sont sensibles à la déformation. Pour étudier cette sensibilité, le calcul et l'évaluation du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique par rapport au temps de relaxation (τ), de la conductivité thermique électronique et de réseau, le facteur de mérite et le facteur de puissance en fonction de la température sous divers déformations biaxiale sont mis en œuvre et représentés sur les figures III-12-13-14-15-16-17.

Le coefficient Seebeck (S) nous permet d'indiquer si nous sommes dominés par des porteurs de charge. Si nous avons un signe négatif de S , nous disons que notre composé est de type n or il est de type p si S a un signe positif.

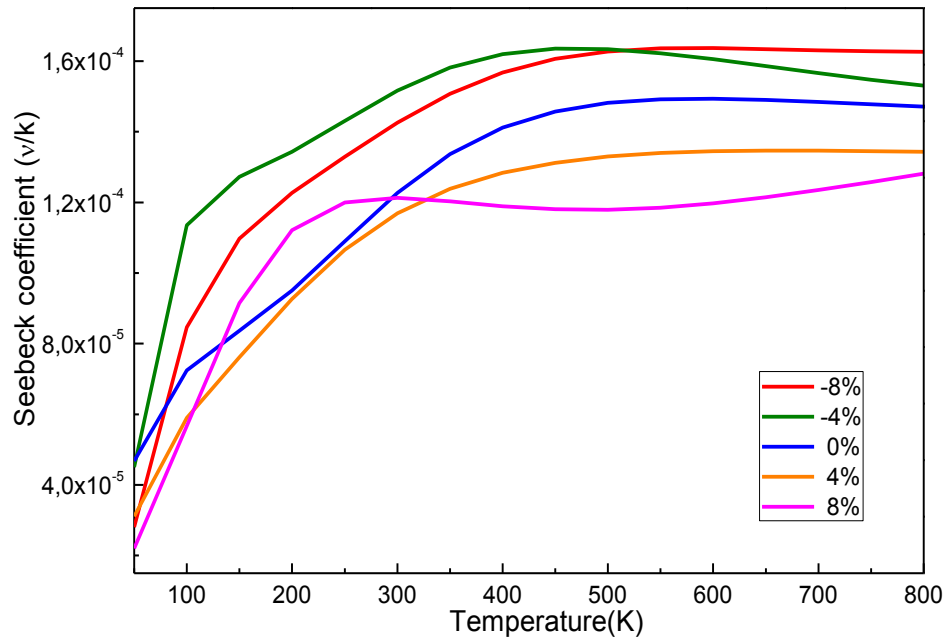


Figure III- 12: Le coefficient de Seebeck de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale.

La figure III-12 montre que tous les composés ont un signe positif de S sur toute la plage de la température, indiquant que notre composé LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale est un matériau de type p. La valeur de S augmente fortement jusqu'à atteindre

environ 300 K, puis se stabilise quand la température augmente. La valeur maximale du coefficient Seebeck $S=0.51$ mV/K est atteinte à $T >600$ K pour LiNbO_3 non contraint et à partir de la même température le coefficient Seebeck augmente avec la déformation en compression et diminue avec la déformation en traction. Par conséquent, le LiNbO_3 sous contrainte de compression peut être un bon candidat pour obtenir des performances thermoélectriques élevées.

Ensuite, la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) des composés est étudiée. C'est une mesure du courant de conduction électrique provoqué par le mouvement des électrons des régions à haute température vers les régions à basse température.

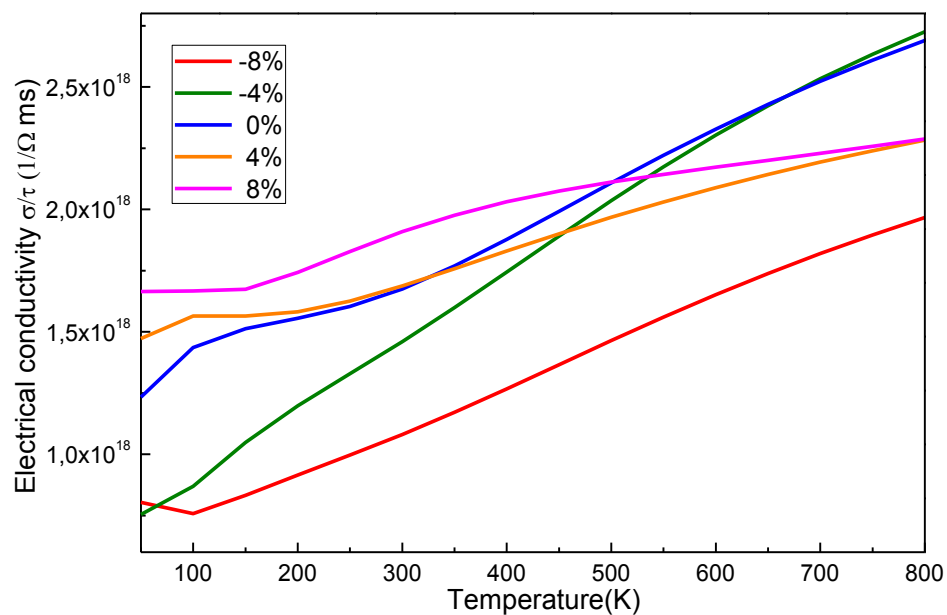


Figure III- 13: La conductivité électrique de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale.

Il ressort des résultats de la figure III-13, que (σ/τ) est proportionnel à la température et devient plus significatif sous déformation biaxiale de compression .mais reste des valeurs inférieures aux valeurs de LiNbO_3 sans contrainte .Cette proportionnelle indique une concentration plus élevée de porteurs, ce qui signifie une excitation thermique des électrons dans la bande de conduction. En fait, quand la température augmente, les porteurs sont excités pour traverser la bande interdite et la conductivité électrique continue d'augmenter. Sous déformation biaxiale en traction, la conductivité électrique augmente moins significativement, alors qu'elle représente des valeurs plus élevées par rapport au LiNbO_3 sans contrainte pour des températures inférieures à 500 K à 8 %.

Les électrons et les phonons présentent un effet primordial dans la production de chaleur dans le matériau. Les phonons sont donnés sous le nom de vibrations de réseau. Les électrons et les phonons jouent tous les deux un rôle vital dans la conductivité thermique des semi-conducteurs et des métaux [182]. En fait, on sait que la conductivité thermique κ de tout matériau dépend du mouvement des électrons libres et des vibrations moléculaires.

Dans tous les cas, la conductivité thermique électronique (voir figure III-14) augmente avec la température, et une augmentation plus rapide est constatée lorsque les déformations biaxiale de compression sont appliquées pour lesquelles la variation est presque linéaire. Les applications des déformations en compression peuvent entraîner une augmentation de ce paramètre à -4 %. Cette augmentation est plus lente sous déformation biaxiale de traction.

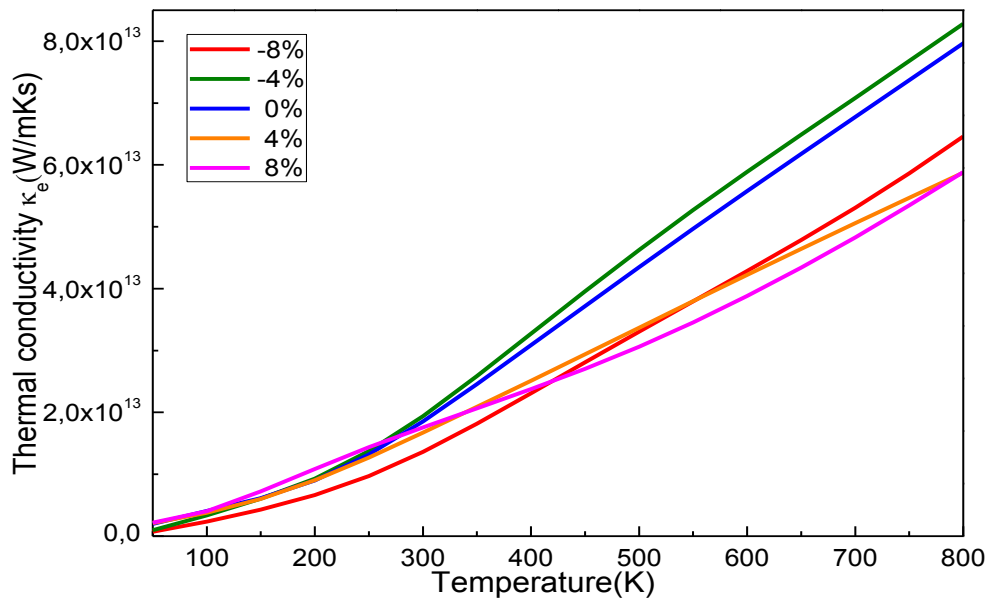


Figure III- 14: La conductivité thermique électronique de $LiNbO_3$ avec et sans déformation biaxiale.

D'après la figure III-15 la conductivité thermique du réseau diminue avec l'augmentation de la température. Les bonnes performances TE pour $LiNbO_3$ peuvent être améliorées par application de contrainte biaxiale réduisant la conductivité thermique de réseau. En effet, le calcul de κ_L à la valeur $0,265 W m^{-1}K^{-1}$ pour 8%, $0,296 W m^{-1}K^{-1}$ pour -8 % et $0,31 W m^{-1}K^{-1}$ pour 0 % à 800K, respectivement. Par conséquent, une petite valeur de κ_L à 800 K a impliqué que les performances TE ont augmenté. Le profil du tracé montre qu'à température ambiante ($T \sim 300 K$), la traction biaxiale à 8 % présente la valeur minimale de la conductivité thermique du réseau, d'où l'efficacité maximale. Ainsi, en augmentant la température au-delà de 300 K, on peut observer que les valeurs de κ_L tendent à s'annuler à des températures élevées, on constate une valeur très faible devant la conductivité thermique

électronique. Par la suite, le rôle de la vibration du réseau dans le transfert de chaleur est très faible par rapport aux celle des électrons, ce qui est dû à la grande différence entre κ_e et κ_L , la conductivité thermique de réseau est donc négligé. On peut écrire alors la relation : $\kappa = \kappa_e$.

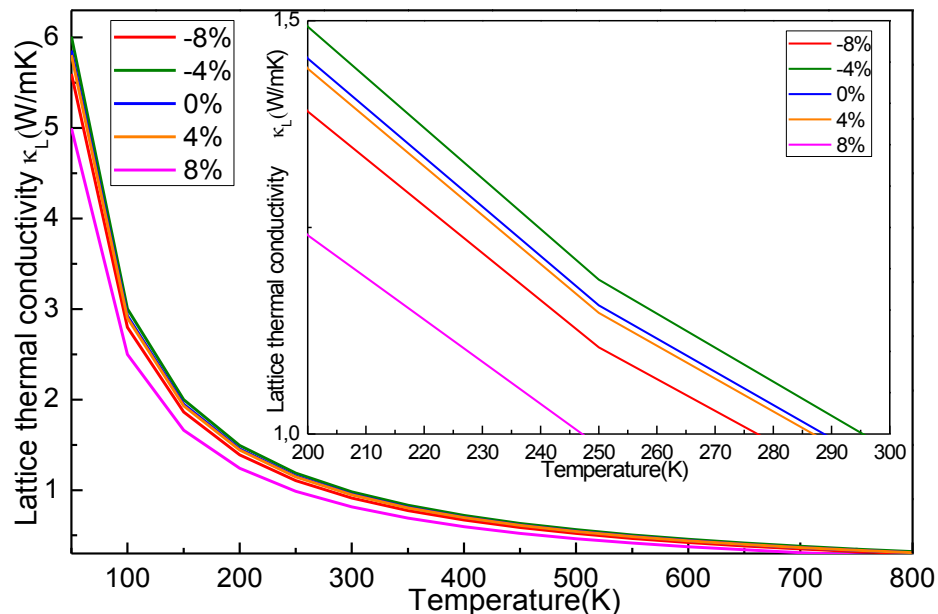


Figure III- 15: La conductivité thermique de réseau de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale.

Après avoir spéculé sur toutes les propriétés de transport TE, nous avons calculé le facteur de mérite thermoélectrique sans dimension ZT . On comprend bien que ZT est directement proportionnel à T , S , σ et inversement proportionnel à κ , comme indiqué dans la référence [183]. Les matériaux thermoélectriques idéaux devraient avoir un grand facteur de mérite, ce qui suggère une grande puissance thermique, une conductivité électrique élevée et une conductivité thermique faible.

Selon la figure III-16, les valeurs de ZT augmentent radicalement jusqu'à environ 300 K puis augmentent très lentement avec une élévation supplémentaire jusqu'à 800 K. Sa valeur est considérablement réduite avec une déformation en traction alors qu'elle augmente avec une déformation en compression à haute température ($T > 500$ K). Le ZT maximal est de 0.64 à 800 K pour -8 % et le facteur de mérite atteint une valeur de 0.52 à température ambiante pour -4 %. Les graphiques suggèrent que l'application d'une contrainte de compression peut être la meilleure approche pour obtenir les performances thermoélectriques optimales.

Par la suite, nous avons calculé le facteur de puissance (FP) des composés étudiés, qui est l'un des paramètres importants décrivant la qualité des dispositifs thermoélectriques. Il est donné par $P.F = S^2\sigma/\tau$ indiquant qu'il dépend directement de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck. Le facteur de puissance calculé à différentes températures est illustré

à la Figure III-17. On peut voir, comme pour la conductivité électrique, que le FP augmente avec la température de manière plus significative sous une contrainte biaxiale de compression. Sous une contrainte biaxiale de traction, le FP augmente de manière moins significative. La valeur maximale de PF est de $6.36 \times 10^{10} \text{ W/K}^2 \text{ ms}$ à 800 K pour -4% et à température ambiante est d'environ $3.4 \times 10^{10} \text{ W/K}^2 \text{ ms}$, ce qui est assez bon pour un matériau TE efficace.

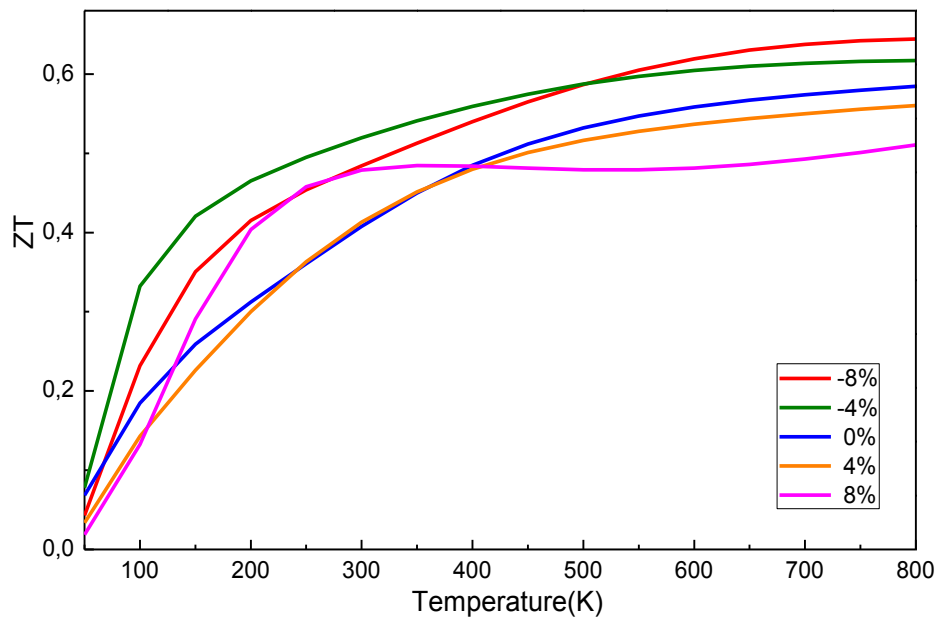


Figure III- 16: Le facteur de mérite ZT de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale.

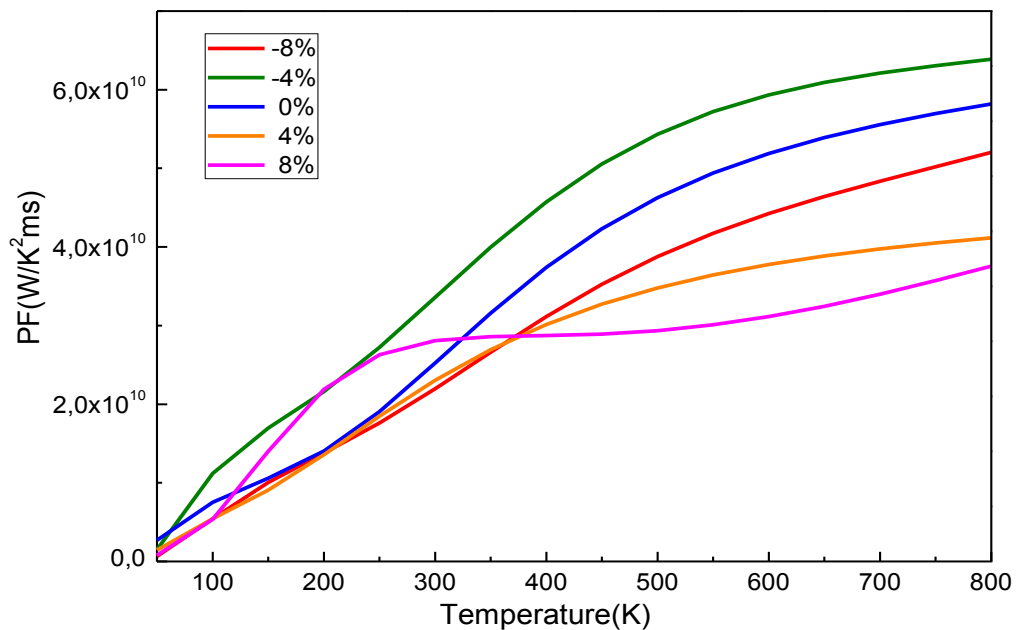


Figure III- 17: Le facteur de puissance de LiNbO_3 avec et sans déformation biaxiale.

III. *Conclusion*

En résumé, en utilisant les calculs du premier principe basés sur la DFT, les effets de la déformation biaxiale sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du semi-conducteur LiNbO_3 sont étudiés. Les propriétés de transport sont calculées à l'aide de la théorie semi-classique de Boltzmann. Implémenté dans le code BoltzTraP. La conductivité thermique du réseau a été calculée grâce au modèle de Debye quasi-harmonique implémenté dans le programme de GIBBS. L'approximation GGA-PBE a été utilisée pour déterminer de manière appropriée la bande interdite en comparaison avec l'approche HSE06. Selon les résultats, le paramètre de réseau c augmente sous une contrainte de compression biaxiale et se contracte sous une contrainte de traction biaxiale. Basé sur l'optimisation de la structure, les résultats ont indiqué que la déformation biaxiale affecte fortement la bande interdite de LiNbO_3 , entraînant une augmentation et une diminution de l'énergie de gap qui passe de 2.781 eV pour 8% à 4.152 eV pour -8%.

Dans la section des propriétés optiques, notre calcul a indiqué qu'il y a des changements dans le spectre d'absorption. Un décalage des pics qui se déplacent sous les différentes contraintes biaxiales vers des longueurs d'onde supérieures et inférieures. L'absorption optique et la conductivité optique de LiNbO_3 dans les deux directions x et z peuvent être améliorées en appliquant une contrainte biaxiale de traction. Pour LiNbO_3 non contraint ; les coefficients optiques dans les directions x et z sont similaires mais significativement distincts. La contrainte de traction appliquée augmente considérablement l'anisotropie et la différence entre les directions xx et zz devient plus grande pour l'absorption optique. Cependant, la contrainte biaxiale de compression appliquée diminue considérablement l'anisotropie entre les deux directions pour la conductivité optique.

Les propriétés thermoélectriques sont estimées proches de l'énergie de Fermi en fonction de la variation de la température. Les propriétés de transport montrent que le composé LiNbO_3 pur et sous la contrainte de compression biaxiale est un matériau de type p . Les conductivités thermique et électrique augmentent avec la température. Les valeurs estimées de ZT , FP et des propriétés optiques suggèrent l'utilisation potentielle de LiNbO_3 sous effet de compression et de traction pour les applications optoélectronique dans la lumière visible et UV et pour les appareils thermoélectriques. Enfin, Nos résultats théoriques fournissent une méthode utile pour obtenir des candidats prometteurs pour les applications thermoélectriques et optoélectroniques.

Chapitre IV :
Dopage par éléments
magnétiques

Introduction

les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont principalement utilisés comme technologie d'électrons à transport de spin et présentent généralement des caractéristiques ferromagnétiques demi-métal (HMF) [184]. Les demi-métaux sont définis par des structures électronique qui présentent simultanément des propriétés semi-conductrices ou isolantes et métalliques dans les matériaux, en raison de leurs orientations de spin électronique polarisées à 100% au niveau de Fermi [185][95]. Par conséquent, le DMS est un meilleur candidat pour différents applications technologiques, notamment la fabrication d'équipements de stockage d'informations, d'équipements de traitement des dispositifs photovoltaïques et spintroniques [186]. Afin d'explorer en profondeur les propriétés magnétiques et d'utiliser ces propriétés dans des applications spintroniques, les matériaux DMS sont un sujet approfondi de nombreuses études théoriques et expérimentales [187][188].

Ces matériaux peuvent être obtenus en ajoutant de petites quantités d'impuretés à des semi-conducteurs purs, ce qui entraîne de grandes modifications de leurs propriétés électroniques. Ce processus est appelé "dopage" ou "substitution". De manière générale, le dopage avec un métal de transition (TM)[189] crée généralement de nouvelles bandes à l'intérieur de la bande interdite et induit des propriétés magnétiques.

Le niobate de lithium (LiNbO_3) est un DMS bien connu avec une large gamme d'applications [190], une température de Curie très grande et une polarisation spontanée importante, ainsi que des caractéristiques optiques non linéaires distinctives [191]. Certains chercheurs ont tenté de construire des dispositifs acoustiques à surface magnétique en combinant des matériaux magnétiques avec des cristaux piézoélectriques [192].

D'un autre côté, les méthodes de dopage et même de codopage sont devenues des points chauds dans la recherche sur LiNbO_3 , démontrant un effet significatif sur les propriétés électroniques, optiques et magnétiques du cristal, en particulier le dopage par un métal de transition (MT) et par le terre rare[193][194]. Un exemple particulièrement intéressant est l'ajout de Mn qui rend LiNbO_3 ferromagnétique [195]. Le magnétisme et les propriétés optiques de LiNbO_3 dopé avec (Fe, Ni, Ga) basé sur les premiers principes ont été étudiés par Lin et al.[196]. La croissance et les propriétés optiques du cristal LiNbO_3 co-dopé par Pr-Mg à l'aide de la méthode Bridgman ont été étudiées par Liu et al. [197]. LiNbO_3 a reçu une attraction accrue en tant que matériau DMS qui offre de fortes applications potentielles [198].

A. Calculs des propriétés structurales et électroniques de LiNbO_3 dopé Fe par le potentiel d'échange Becke-Johnson modifié

Récemment, Chong Hoon Kwak et al. ont réalisé une étude expérimentale d'un système général de chiffrement et de déchiffrement holographique en volume en utilisant un processus mélangeant deux ondes pouvant s'appliquer à divers domaines de diffraction. En effet, la capacité de chiffrement et de déchiffrement holographique en volume est démontrée avec succès dans le cristal photoréfractif LiNbO_3 : Fe [199]. Une autre étude systématique a été réalisée par Chengzhen Lu et al. sur la lumière diffusée par le faisceau de bande incident sur le cristal LiNbO_3 : Fe [200]. Dans les deux dernières études, le dopage Fe a été focalisé sur l'étude des propriétés optiques et de l'effet photoréfractif, néanmoins la littérature a prouvé que les propriétés électroniques du LiNbO_3 dopé Fe n'ont pas encore été étudiées expérimentalement ou systématiquement par des calculs ab-initio.

Cette étude a été réalisée essentiellement en utilisant les calculs GGA et la méthode mBJ. De ce fait, nous avons d'abord étudié les densités des états électroniques et les structures de bande de LiNbO_3 , puis les résultats obtenus avant et après dopage ont été discutés. Ensuite, nous avons expliqué, sur la base des différentes densités d'états partielles obtenues, le changement du système LiNbO_3 dopé au fer d'un semi-conducteur à un semi-métal pour une concentration de 16.66 %. En bref, cette étude permettra la compréhension de LiNbO_3 dopé au fer et de faciliter son introduction dans divers domaines d'applications tels que les applications de haute technologie et dans la spintronique

I. Détails de calcul

Les calculs dans cette étude ont été réalisés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW)[162][36] implémentée dans le code Wien2k [17][202]. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) selon la paramétrisation de Perdew, Burck et Ernzenhorf [115] et l'approximation du potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié (mBJ) [133].

Dans cette étude, le paramètre de convergence $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ a été choisi égale à 7, où R_{mt} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin, et K_{max} est le module du plus grand vecteur K du réseau réciproque. Pour Li, Nb et O les valeurs des rayons muffin-tin des atomes sont choisies respectivement égales à 1.75, 1.86 et 1.68 unités atomiques (u.a.). Les $\text{Li}:2s^1$, Nb

: $4d^45s^1$, O: $2s^22p^4$, Fe: $3d^54s^2$ sont considérés comme des électrons de valence, tandis que la densité de charge expansée de Fourier étendue jusqu'à $G_{max}=12$ (au) $^{-1}$, et tous les calculs utilisent le maillage k-points $12 \times 12 \times 12$ du schéma de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [141][203]. Pour chaque calcul, la convergence d'énergie totale est égale à 10^{-4} (Ry).

II. Résultats et discussions

1. Propriétés structurales

LiNbO_3 cristallise dans une structure trigonale de symétrie hexagonale. La phase ferroélectrique avec le groupe spatial ($R3c$ -no.161) existe à température ambiante et au-dessus de 1480K cette phase se transforme en une phase paraélectrique ($R\bar{3}c$) [25]. La figure IV-1 (a, b, c) présente la structure cristalline de la pérovskite LiNbO_3 pure et dopée au Fe, les positions atomiques de Li, Nb et O dans la pérovskite LiNbO_3 pure (voir Figure IV-1(a)) ont été choisies comme (0.2829, 0.2829, 0.2829), (0, 0, 0) et (0.1128, 0.3601, 0.7201) respectivement [164].

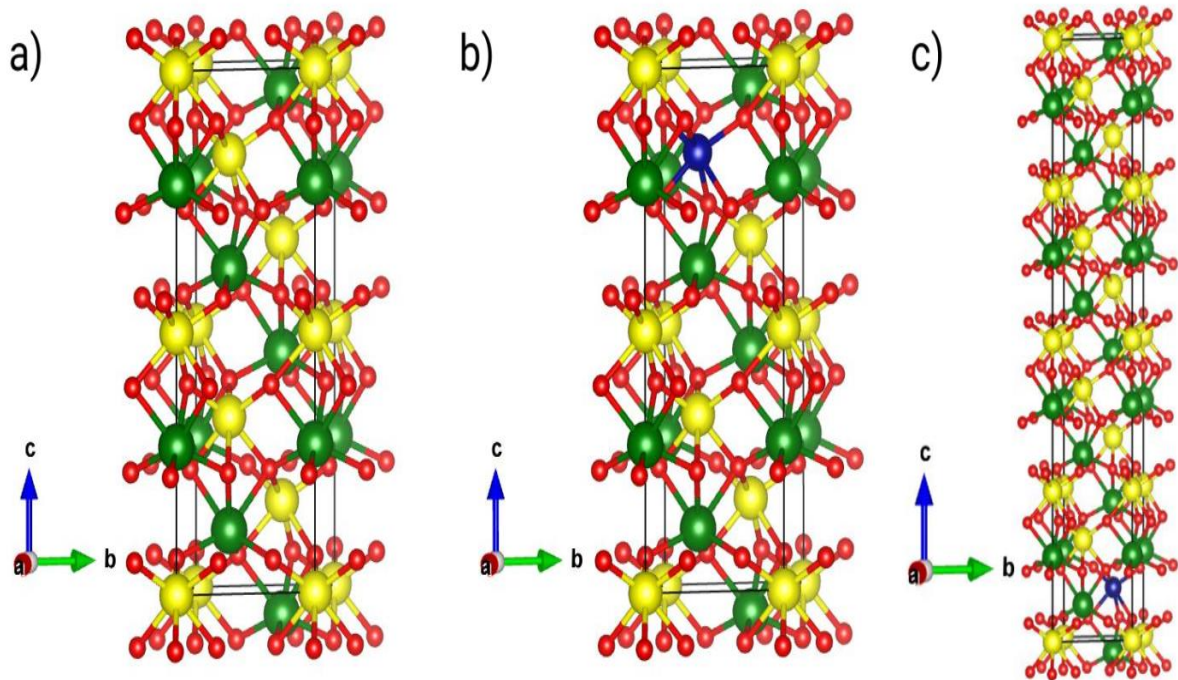


Figure IV- 1: Structure cristalline de : (a) LiNbO_3 pur, (b) LiNbO_3 dopé Fe avec $x= 8.33\%$, et (c) LiNbO_3 dopé Fe avec $x = 16.66 \%$. Les sphères vertes, jaunes, rouges et bleues représentent respectivement les atomes de Li, Nb, O et Fe respectivement.

Avant d'étudier l'effet de Fe sur les propriétés électroniques de la pérovskite LiNbO_3 massif, l'optimisation des paramètres structuraux a été réalisée dans l'approximation GGA-

PBE. Le matériau étudié cristallise dans la structure trigonale, et l'optimisation a été effectuée par le calcul de l'énergie totale du système en fonction de la variation du volume de réseau et des paramètres c/a comme indiqué dans la courbe de la figure IV-2. Les paramètres de réseau obtenus sont affichés sur le tableau IV-1, et il a montré un excellent accord avec les valeurs expérimentales et théoriques [27][164][204]. Ils ont ainsi validé la précision de notre simulation.

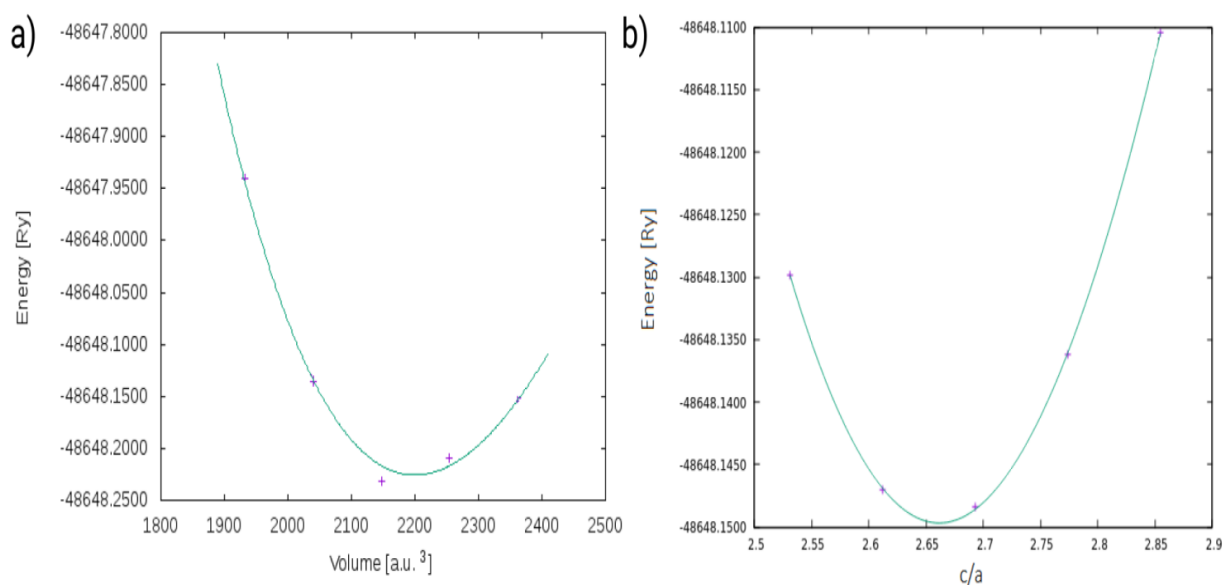


Figure IV- 2: Énergie totale du LiNbO₃ pur en fonction du volume du réseau et des paramètres c/a .

Tableau IV- 1: Les constantes de réseau optimisées et le volume de cellule unitaire de LiNbO₃ pur.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å³)	références
5.198	5.198	13.791	2.65	325.97	This work
5.221	5.221	14.094	2.70	332.71	[164]
5.159	5.159	13.869	2.69	319.67	[204]
5.148	5.148	13.863	2.69	318.17	[27]

Pour simuler le LiNbO₃ dopé au Fe, des supercellules (1 × 1 × 1) et (1 × 1 × 2) de LiNbO₃ ont été modélisées ayant respectivement 30 et 60 atomes. Pour chacune des supercellules, un atome de niobium (Nb) a été remplacé par un atome de fer (Fe) pour obtenir

les structures cristallines $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 8.33\%$ et 16.66%) comme indiqué dans Figure IV-1(b et c).

2. Propriétés électroniques

Nous avons d'abord étudié les propriétés électroniques de la perovskite pure LiNbO_3 . La figure IV-3 (a, b) affiche la densité totale et partielle d'états de LiNbO_3 pur pour les deux approximations GGA-PBE et GGA-mBJ. Le DOS total et partiel de LiNbO_3 dans les deux approximations a montré des densités symétriques des canaux de spin haut et bas indiquant le comportement semi-conducteur non magnétique de ce matériau.

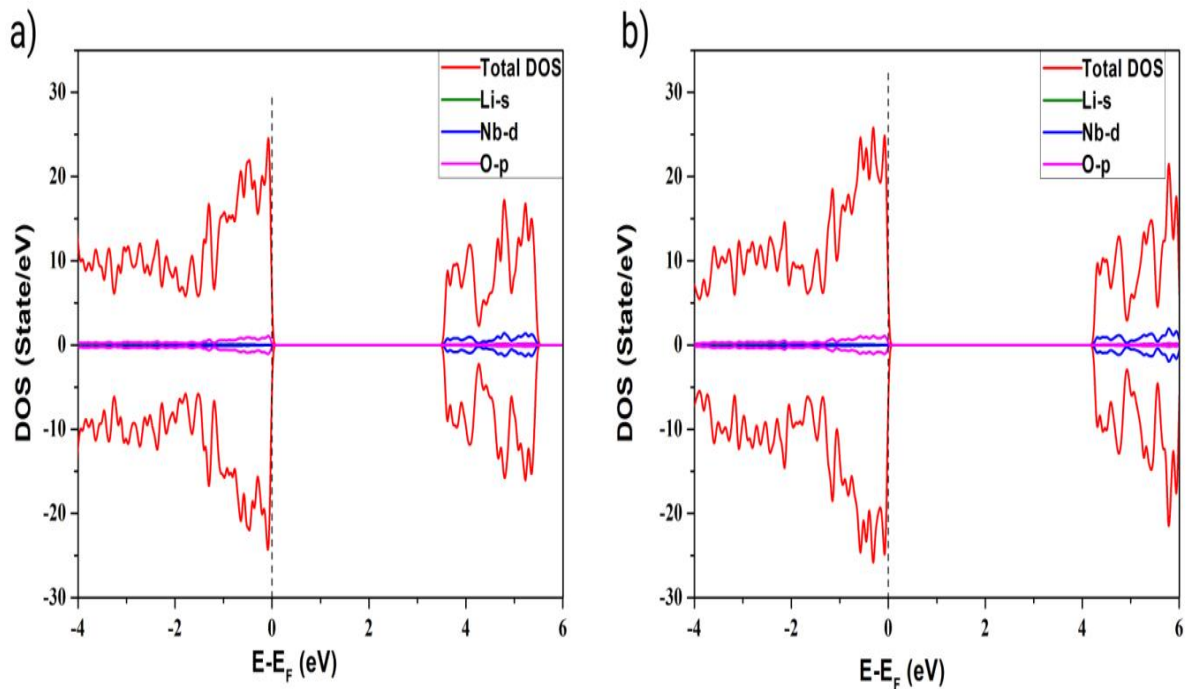


Figure IV- 3: Densités totales et partielles d'états en fonction de l'énergie relative à l'énergie du niveau de Fermi pour le LiNbO_3 pur avec les approximations (a) GGA-PBE, (b) GGA-mBJ.

Généralement, la structure de bande est définie par le spectre des valeurs propres d'énergie d'un système périodique. L'identification des bandes dominantes et de leurs énergies renseigne sur les propriétés du composé étudié. L'écart interdit est l'un des aspects les plus utiles de la structure de bande, car elle influence fortement ces propriétés. La structure de bande de la pérovskite LiNbO_3 pure dans l'approche GGA-PBE et GGA-mBJ est illustrée à la figure IV-4 (a, b). Il ressort clairement de la figure, que la structure de bande des canaux de spin haut et de spin bas sont superposées, démontrons le comportement non magnétique observé dans les calculs de densité d'états. De plus, le maximum de la bande de valence était situé dans le segment (ΓA) et le minimum de la bande de conduction est dans le segment

(MK). Ainsi, la bande interdite calculée est indirecte et égale à 3.544 eV, ce qui est inférieure à la valeur démontré expérimentalement par A. Dhar et al., (environ 3.78 eV) [156], , ce qui confirme la sous-estimation causée par GGA pour les énergies de gap dans les semi-conducteurs. L'énergie de la transition directe était de 3.553 eV au point Γ . La différence entre l'énergie de transition directe et énergie de gap est très faible (0.009 eV). les résultats Celles-ci en un bon accord avec les valeurs ab-initio disponibles dans la littérature en utilisant les méthodes GGA et LDA (3.50 eV [205], 3.61eV [158], 3.48eV [205], 3.52eV [28]). L'approximation GGA-mBJ donne lieu à une énergie interdite plus élevée d'environ 4.245eV.

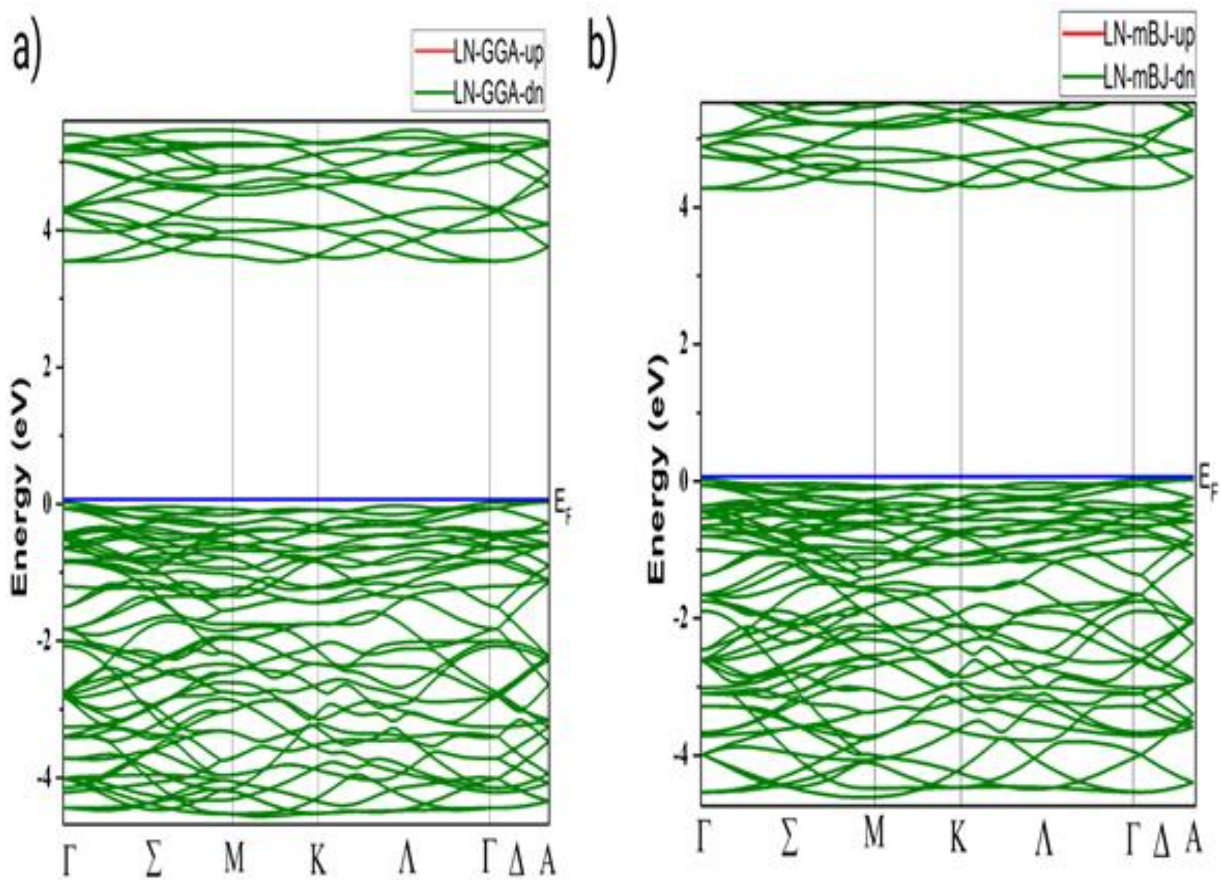


Figure IV- 4: La structure de bande du LiNbO₃ pur avec les approximations (a) GGA-PBE, (b) GGA-mBJ.

Pour étudier l'effet de Fe sur les propriétés électroniques de la pérovskite niobate de lithium en vrac, nous avons tracé sur la figure IV-5 (a, b) la densité totale des états pour LiNbO₃ pur et dopé : LiNb_(1-x)Fe_xO₃ (x = 8.33%, et 16.66 %) par les méthodes GGA-PBE et GGA-mBJ. Comme on peut le voir d'après la figure, la concentration de 8.33% de Fe ne modifie pas le comportement semi-conducteur du matériau pérovskite étudié, tandis qu'une concentration de 16.66% donne lieu à un changement du comportement électronique d'un matériau semi-conducteur à un matériau semi-métallique.

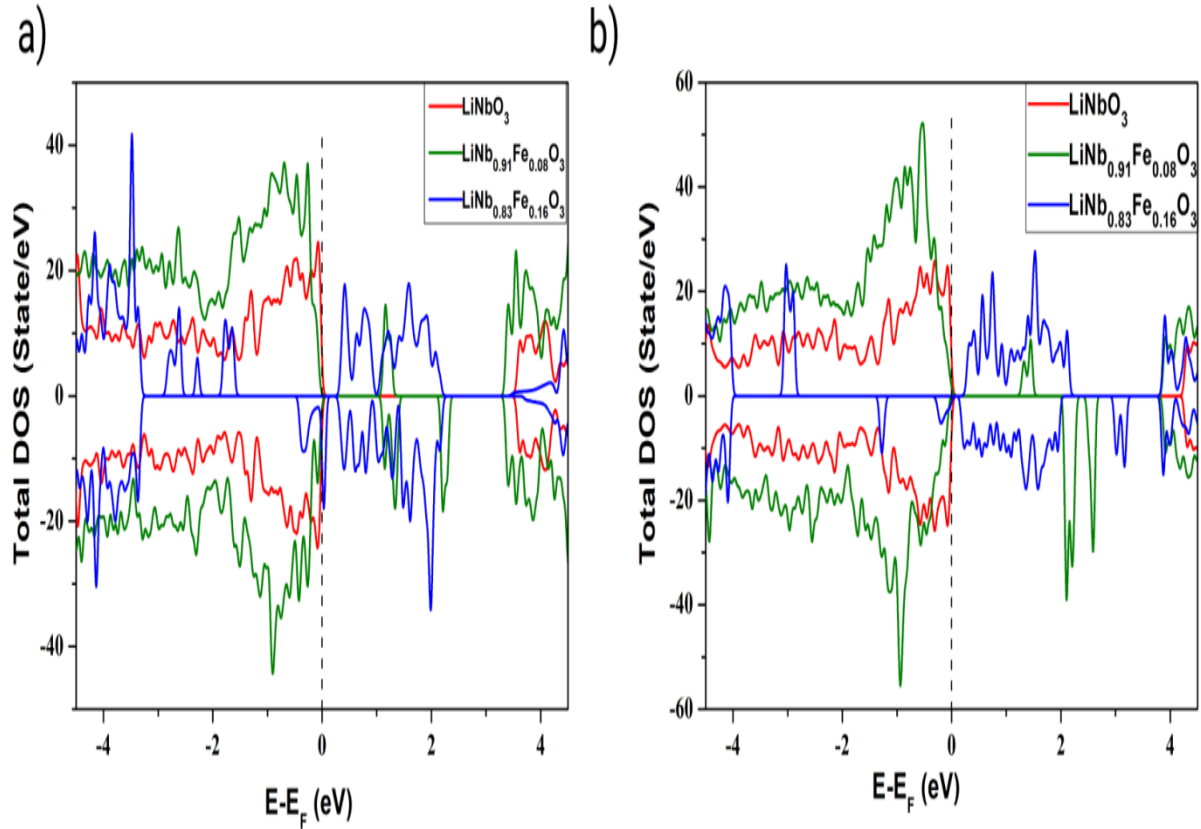


Figure IV- 5: Densités totales d'états en fonction de l'énergie relative à l'énergie du niveau de Fermi pour LiNbO_3 pur et dopé Fe avec les approximations (a) GGA-PBE, (b) GGA-mBJ.

La figure IV-6 (a, b) présente les structures de bandes de $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $x = 8.33$ % en utilisant l'approximation GGA-PBE et GGA-mBJ. Les calculs GGA-PBE montrent que le minimum de la bande de conduction est situé au point M, or le maximum de la bande de valence est situé au point Γ pour les canaux de spin up et spin down, indiquant un caractère de bande interdite indirecte avec une énergie interdite de 1.15 eV. L'approximation GGA-mBJ, qui est bien connue comme une bonne correction pour estimer l'énergie de gap du composé étudié, montre une différence entre l'énergie interdite des canaux spin up et spin down avec une valeur d'environ 1.32 eV et 2.16 eV, respectivement. De plus, la structure de bande obtenue en utilisant à la fois les méthodes GGA-PBE et GGA-mBJ a confirmé le caractère semi-conducteur magnétique de $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $x = 8.33$ %, où le niveau de Fermi est situé à l'intérieur de la bande interdite avec une remarquable diminution de l'énergie de gap par rapport au matériau pérovskite LiNbO_3 pur.

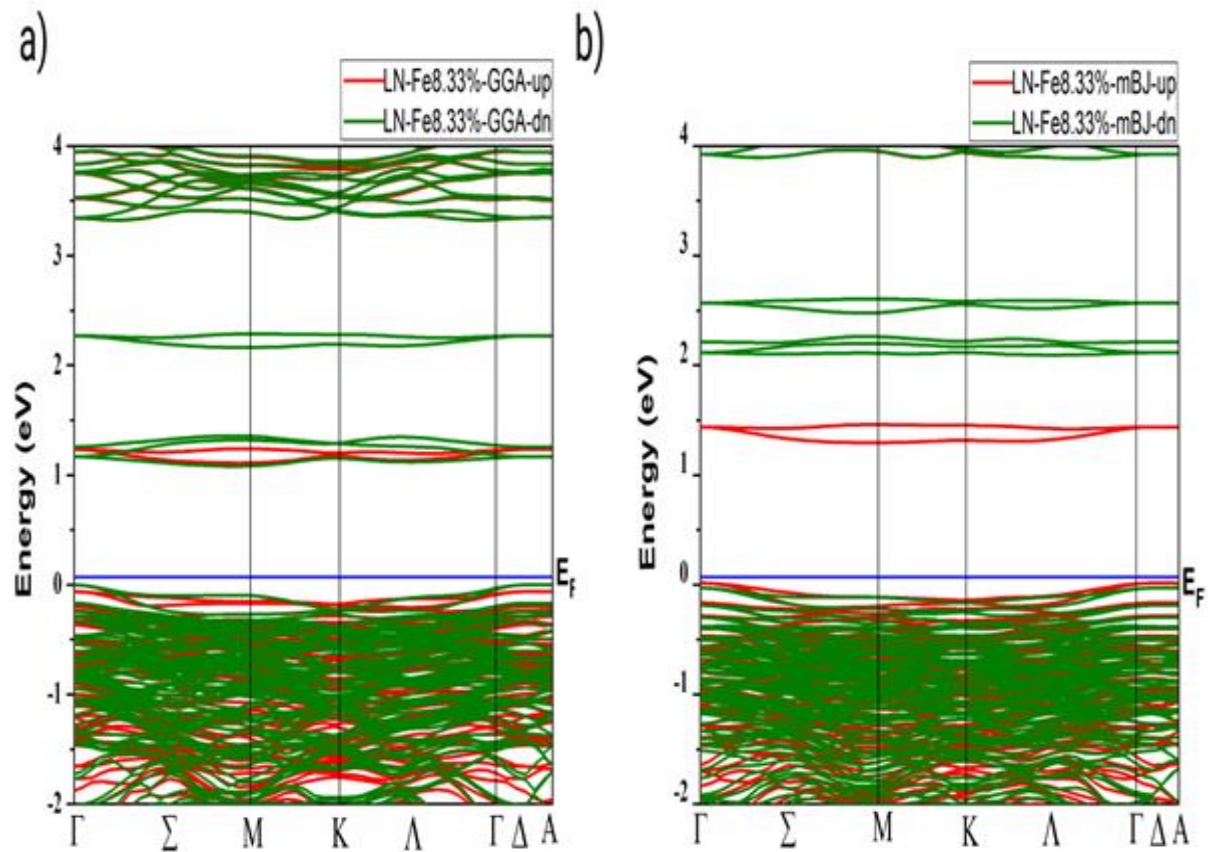


Figure IV- 6: Structure de bande de $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 8.33 \%$) avec les approximations (a) GGA-PBE, (b) GGA-mBJ.

Pour mieux comprendre le changement du comportement électronique de la pérovskite de niobate de lithium lors du dopage avec 16.66 % de fer, la densité totale et la densité partielle d'états de $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $x = 16.66 \%$ en utilisant Les approximations GGA-PBE et GGA-mBJ sont présentées à la figure IV-7(a, b). Pour les deux approximations, une apparition nette de certaines densités au niveau de Fermi pour le canal de spin down tandis que le canal spin up montre un comportement semi-conducteur, qui est un indicateur du comportement semi-métallique de $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ avec $x= 16.66 \%$.

Comme on peut le voir à partir des densités partielles d'états, la bande de valence était principalement construite par les orbitales 2p de l'élément d'oxygène, avec une petite contribution de l'orbitale d pour l'atome de fer et de l'atome de niobium. Ainsi, les orbitales d de l'atome de niobium, les orbitales d de fer et l'orbitale s de Li formaient la bande de conduction. De plus, il est évident que les 2p-orbitales de l'oxygène sont responsables de la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction, et donc de la conductivité de ce type de matériau.

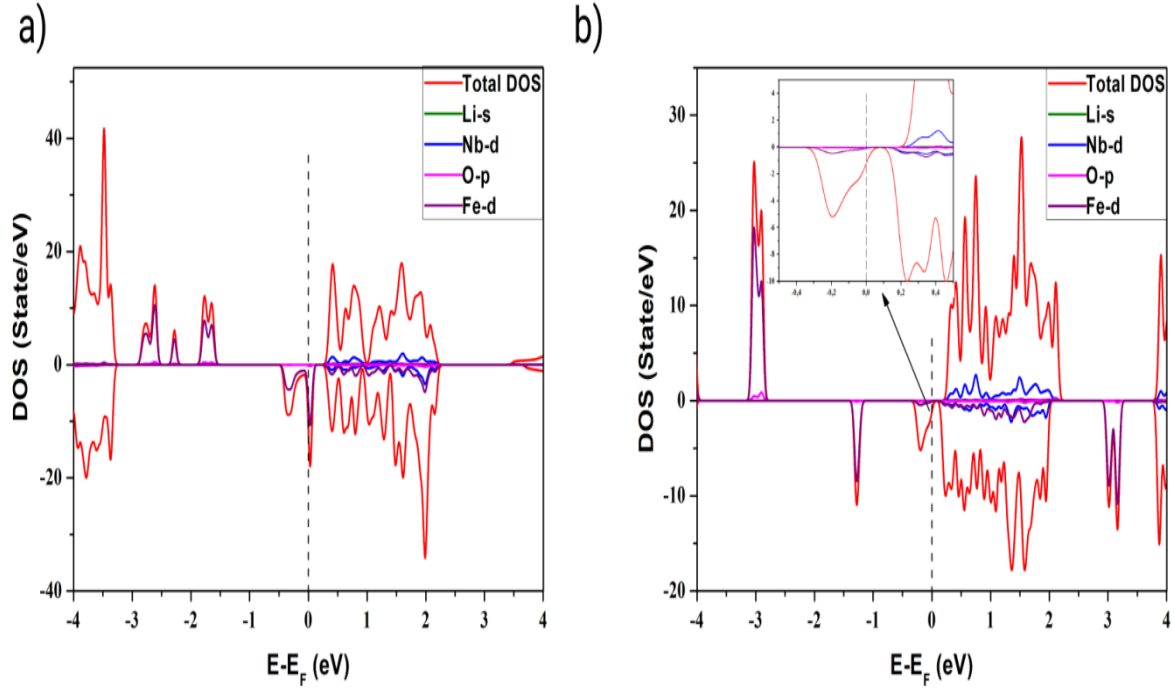


Figure IV- 7: Densités partiels d'états en fonction de l'énergie relative à l'énergie du niveau de Fermi pour LiNbO_3 pur et dopé Fe avec $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=16.66\%$) par les approximations (a) GGA-PBE, (b) GGA-mBJ.

III. Conclusion

Dans ce travail, une étude théorique des effets du dopage Fer sur les propriétés structurales et électroniques de la pérovskite LiNbO_3 avec différentes concentrations ($x = 8.33\%$ et 16.66%) a été développée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le code Wien2k. Les structures pour LiNbO_3 pur et $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ont été décrites en détail, et les densités totales et partielles d'états dans la bande de conduction et dans les bandes valence ont été attribuées sans ambiguïté. Les résultats confirment que la nature semi-conductrice non magnétiques du niobate de lithium (LiNbO_3) avec une bande interdite indirecte calculée par les méthodes GGA-PBE (3.544 eV) et mBJ (4.245 eV), ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux rapportées dans la littérature pertinente (3.78 eV). La concentration de 8.33% de Fe n'a pas modifié le comportement semi-conducteur de la pérovskite étudiée. Cependant, une réduction remarquable de l'énergie de gap a été trouvée par rapport au matériau LiNbO_3 pur et un changement du semi-conducteur LiNbO_3 vers un comportement semi-métallique a été observé pour la concentration de 16.66%. Les résultats de cette étude ouvriront la voie à d'autres investigations théoriques et expérimentales qui exploreront donc la pertinence de LiNbO_3 dopé Fe pour d'autres applications technologiques,

comme la spintronique. Cela peut ouvrir la voie à de nouvelles investigations et recherches sur ce type de matériaux.

B. Etude systématique des propriétés structurelles, magnéto-électroniques et thermodynamiques du DMS $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ pour les applications spintroniques

Le comportement de LiNbO_3 à base de DMS par dopage avec un métal de transition LiNbO_3 est assez rare. Dans ce travail, nous avons étudié le magnétisme du composé LiNbO_3 dopé au chrome. Sur la base de nos connaissances, il n'y a pas de travaux expérimentaux ou théoriques considérant l'effet de Cr sur LiNbO_3 .

Dans cette recherche, nous utilisons la théorie des premiers principes basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité Polarisée en Spin (SP-DFT) pour l'étude de la stabilité et les paramètres structuraux, les propriétés électroniques et les caractéristiques ferromagnétisme semi-métallique de l'alliage quaternaire $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.Egalement l'effet du dopage Cr sur les propriétés thermodynamique est mis en évidence.

I. Détails de calcul

Les calculs sont réalisés par la théorie de la fonctionnelle de la densité Polarisé en Spin (SP-DFT) [98] , qui utilise le package WIEN2k [14] dans le cadre de l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW)[207]. L'approximation du gradient généralisée (GGA) telle que paramétrée par Perdew et al. [115] utilisé pour décrire le potentiel d'échange-corrélation (XC) et pour estimer les propriétés structurelles, électroniques et magnétiques de $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ à des concentrations ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75). Nous avons également appliqué l'approche d'échange Becke-Johnson modifiée de Tran Balaha (TB-mBJ)[208] pour surmonter les problèmes causés par l'approximation GGA-PBE [115] qui sous-estime la valeur de la bande interdite électronique et obtenir les résultats optimaux. Les propriétés thermodynamiques est calculée grâce au modèle de Debye quasi-harmonique implémenté dans le programme GIBBS [172]. La théorie de l'énergie libre de Gibbs en tant que modèle de Debye quasi-harmonique a été dérivée avec succès dans la réf. [172].

Dans ce travail, l'expansion d'onde plane de $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ est choisie égale à 7, où R_{mt} est le plus petit rayon de la boule de muffin-tin, et K_{max} est le module du plus grand vecteur

d'onde K du réseau réciproque. Pour Li, Nb, O et Cr, le rayon atomique sélectionné (R_{MT} muffin tin) est égal à 1.75, 1.86, 1.68 et 2.31 unités atomiques (u.a), respectivement. Les $Li:2s^1$, $Nb:4d^45s^1$, $O:2s^22p^4$, $Cr:3d^54s^1$ sont considérés comme des électrons de valence, la densité de charge expansée de Fourier étendue jusqu'à $G_{max}=12$ (au)⁻¹, et tous les calculs utilisent le maillage k-points $6 \times 6 \times 6$ du schéma de Monkhorst-Pack pour un échantillonnage de la zone de Brillouin [141][203]. Dans tous les calculs, la convergence d'énergie totale est égale à 10^{-4} (Ry) lorsque la charge du système est convergée vers $10^{-4}e$.

II. Résultats et discussions

1. Propriétés structurales

Le niobate de lithium cristallise dans une structure trigonale de symétrie hexagonale. Il existe une phase ferroélectrique avec un groupe spatial ($R3c-n^\circ 161$) à température ambiante, et à des températures supérieures à 1480 K, cette phase se transforme en phase paraélectrique ($R3c$)[191]. Nous avons construit la supercellule ($1*1*1$) et ($1*1*2$) de 30 atomes et 60 respectivement pour réaliser des semi-conducteurs magnétiques dilués $LiNb_{1-x}Cr_xO_3$, pour étudier l'effet de la substitution sur les sites Nb par le métal de transition (Cr). Le cas de $x=0.50$ est obtenu en remplaçant Nb par trois atomes de Cr respectivement dans la supercellule ($1*1*1$). De la même manière, nous remplaçons trois atomes et neuf atomes de niobium dans la supercellule ($1*1*2$) pour obtenir $x=0.25$, $x=0.75$ comme illustré dans la figure IV-8.

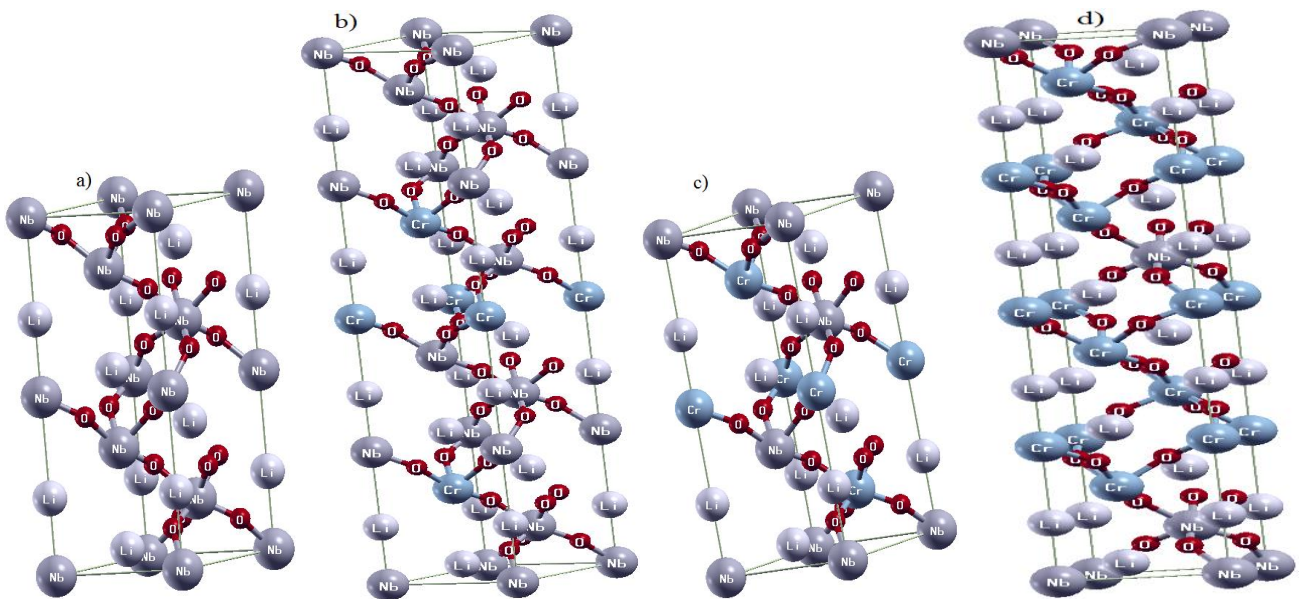
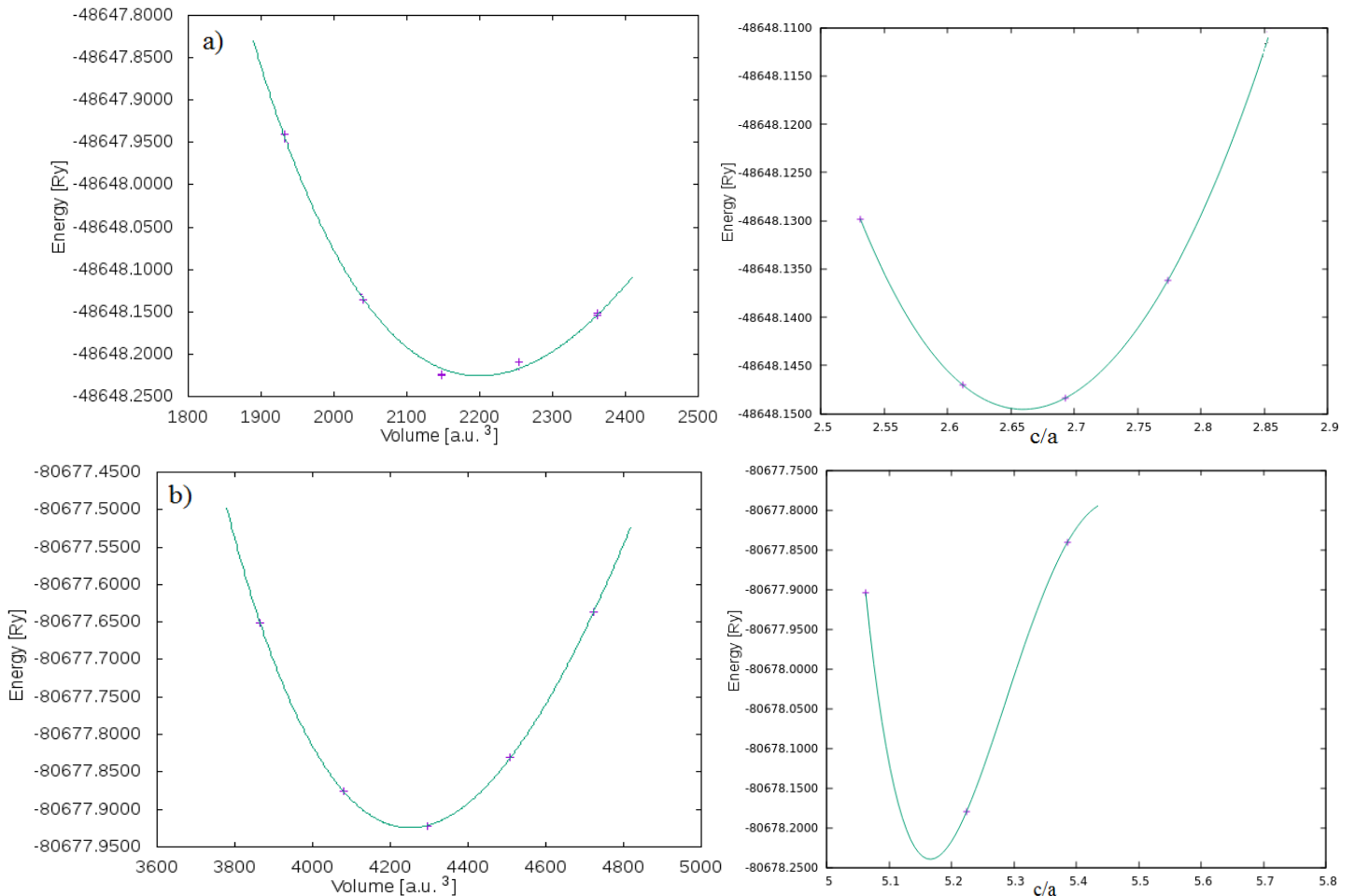


Figure IV- 8: Les structures cristallines des composés $Li_{1-x}Cr_xNbO_3$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.5$ et (d) $x = 0.75$.

Afin de calculer les propriétés magnétiques et électroniques, nous avons d'abord optimisé les paramètres structuraux. Dans ce but, nous calculons les énergies totales d'un tel système en termes de rapport c/a et les adaptons à l'équation d'état empirique de Murnaghan [209] représentée par:

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

La figure IV-9 montre les valeurs d'énergie en fonction de la variation du rapport (c/a) et du volume du composé pour les différentes concentrations de dopant. Le tableau IV-2 résume les paramètres structuraux attendus, comme la constante de réseau d'équilibre a , c/a , le volume V , le module de compressibilité (B) et sa dérivée de pression (B'), selon l'approximation PBE-GGA. Nous remarquons que pour LiNbO_3 , nos résultats du paramètre de réseau (a) sont en excellent accord avec les résultats expérimentales [27] et les données théoriques [164][19][204]. Cependant, il n'y a pas d'études expérimentales et de travaux théoriques réalisés à ce jour qui peuvent être comparés avec les paramètres structuraux des alliages $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.



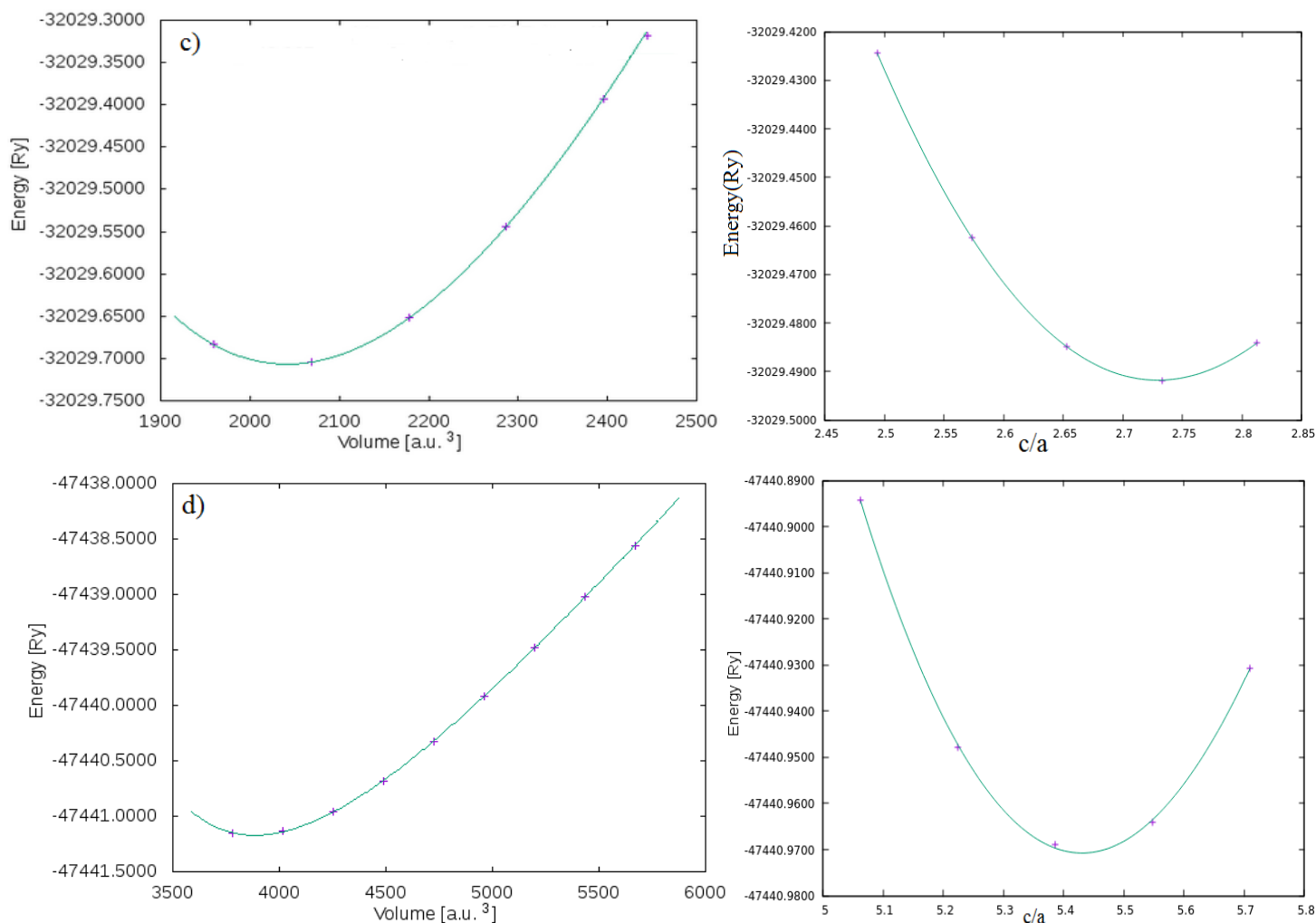


Figure IV- 9: Énergie totale des composés $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$ en fonction du volume du réseau et des paramètres c/a : (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.5$ et (d) $x = 0.75$.

On peut également voir d'après le tableau IV-2 que le remplacement de Nb par des atomes de Cr a un bon effet sur la constante de réseau (a) et produit une petite distorsion dans la cellule unitaire d'origine. En fait, la diminution de la constante de réseau quand la concentration de Cr augmente, signifie que le rayon ionique de Cr est plus petit que celle de l'atome de Nb.

Nous calculons de manière auto-cohérente les énergies totales FM et AFM de $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ pour $x = 0,25, 0,5$ et $0,75$ à leurs réseaux d'équilibre optimisés pour examiner la stabilité des états ferromagnétiques (FM) par rapport aux états antiferromagnétiques (AFM). La différence d'énergie totale calculée ($\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$) entre les états AFM et FM est positive (tableau IV-3), indiquant que les états FM sont plus stables que ceux de l'AFM et représentent un état fondamental stable pour $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

De plus, afin de justifier la présence de nos composés dans la structure ferromagnétique, nous calculons l'énergie de formation des composés. En fait, la stabilité d'une structure cristalline est liée à son énergie de formation [210]. L'énergie de formation est donnée par la relation[173][174]:

$$E_{formation}^{LiNbO_3} = \frac{1}{a+b+c+d} [E_{total}^{LiNb_{1-x}Cr_xO_3} - (aE_{solide}^{Li} + bE_{solide}^{Nb} + cE_{solide}^O + dE_{solide}^{Cr})] \quad (IV-2)$$

Où a, b, c et d sont les nombres des atomes Li, Nb, O et Cr dans la cellule unitaire, respectivement. $E_{total}^{LiNbO_3}$, E_{solide}^{Li} , E_{solide}^{Nb} , E_{solide}^O et E_{solide}^{Cr} sont les énergies totales calculées des composés $LiNbO_3$, Li, Nb, O et Cr, respectivement. Le tableau IV-3 montre que les énergies de formation de défauts prédites par la méthode de la fonctionnelle PBE-GGA. Les valeurs prouvent que l'énergie de formation a augmenté en fonction de l'augmentation des concentrations de chrome. Cependant, la valeur négative de l'énergie de formation suggère que nos composés sont thermodynamiquement stables dans la phase ferromagnétique et peut être facilement préparé expérimentalement.

Tableau IV- 2: Constante de réseau d'équilibre a(Å), c/a(Å), volume V(u.a³), module de compressibilité B (GPa), et ses dérivées de pression B' pour les composés $LiNb_{1-x}Cr_xO_3$ en utilisant l'approximation PBE-GGA

Composés	a(Å)	c/a(Å)	V(u.a ³)	B(GPa)	B'
LiNbO ₃	5.198	2.65	2199.8225	201.4075	4.2767
	5.148[27] ^{exp}	2.69[27] ^{exp}	318.17[27] ^{exp}	---	---
	5.221[164] th	2.70[164] th	332.71[164] th	---	---
LiNb _{0.75} Cr _{0.25} O ₃	5.197	5.16	4235.0017	193.3415	4.4166
LiNb _{0.50} Cr _{0.50} O ₃	5.046	2.73	2050.9511	187.7916	4.7425
LiNb _{0.25} Cr _{0.75} O ₃	4.968	5.42	3884.9575	222.6369	6.9439

De plus, la température de Curie (T_c) peut être calculée par le modèle classique d'Heisenberg dans le cadre de l'approximation du champ moyen (MFA) [211], selon la relation suivante :

$$T_c = \frac{2}{3K_\beta} \frac{\Delta E}{x} \quad (IV-3)$$

Où ΔE est la différence d'énergie entre les deux états FM et AFM, K_{β} est la constante de Boltzmann et x est la concentration de dopage dans le système. Les valeurs prédites de la température de Curie sous l'approximation PBE-GGA sont présentées dans le tableau IV-3. On peut voir à partir du tableau que la température augmente progressivement sous l'effet du dopage Cr.

Tableau IV-3: La différence d'énergie entre les états ferromagnétiques et antiferromagnétiques ΔE , la température de Curie calculée (T_c) et énergies de formation pour les composés $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

	$\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ (eV)	T_c (K)	E_f (eV)
LiNbO_3	--	--	-4.4008
$\text{LiNb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$	0.005796	179.34	-2.7460
$\text{LiNb}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{O}_3$	0.018567	287.28	-2.5106
$\text{LiNb}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$	0.044160	455.51	-2.3068

2. propriétés électroniques

Dans cette section, nous étudions les propriétés électroniques de LiNbO_3 dopé avec le métal de transition le chrome (3d-Cr) à des concentrations $x=0.25, 0.50$ et 0.75 dans la phase ferromagnétique. La compréhension de ces propriétés dans les composés DMS fournit des informations précieuses pour leur utilisation potentielle dans les dispositifs spintroniques. Les paramètres de réseau d'équilibre sont utilisés par la suite. La densité totale d'états (TDOS), les densités partielles d'états (PDOS) et les structures de bande, pour les deux canaux de spin dans les orientations vers le haut (\uparrow) et vers le bas (\downarrow) de $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ le long de la haute symétrie de la première Zone de Brillouin (BZ) ont été calculés, par l'approximation GGA-PBE et l'approche TB-mBJ, où le niveau de Fermi (E_F) est fixé à l'énergie zéro comme point de référence.

a. structure de bande

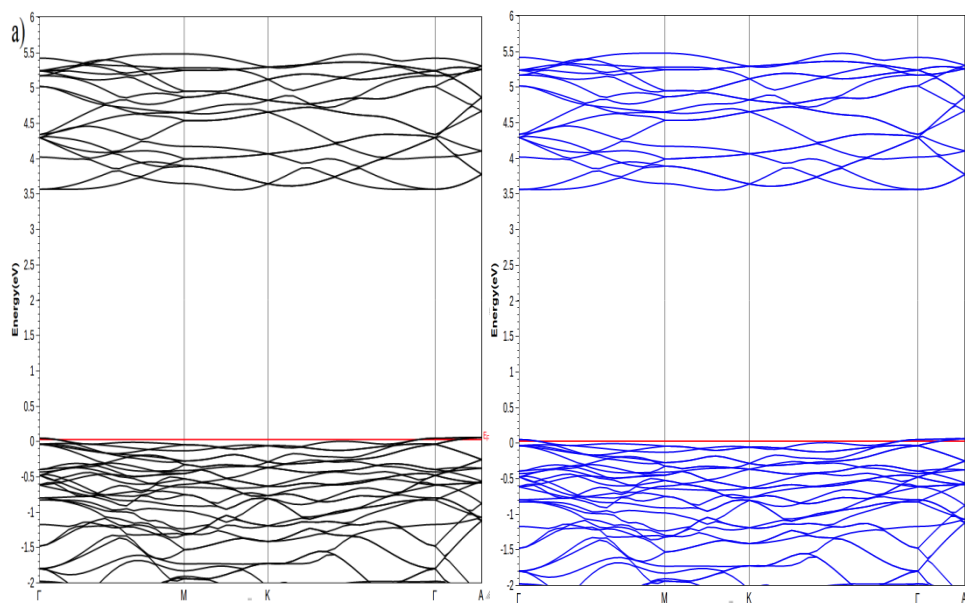
En utilisant l'approximation GGA-PBE, cela montre que le LiNbO_3 pur a une large énergie interdite indirecte de 3.554 eV entre le segment de symétrie de hauteur (MK) et (Γ A), comme indiqué dans la figure IV-10 (a) et le tableau IV-4. Pour surmonter le problème de l'approximation PBE-GGA, qui tend à sous-estimer la bande interdite électronique[212], l'approche modifiée du potentiel d'échange de Becke-Johnson (TB-mBJ) est utilisé.

Tableau IV-4 :Bande interdite calculée pour le LiNbO₃ pur par rapport aux valeurs expérimentales et autres valeurs théoriques.

LiNbO ₃	Our results	Theoretical values	Experimental values
E _g (eV)	GGA:3.544 mBJ:4.245	3.500[151] 3.540[19] 3.600[21]	3.8-3.6[213] 3.780[156]

On constate que la bande interdite électronique a augmenté de manière significative, atteignant une valeur autour de 4,245 eV. D'après la figure IV-11 (a), les états de spin haut et bas se chevauchent bien, indiquant les performances non magnétiques de LiNbO₃. Le comportement électronique démontré est cohérent avec les calculs théoriques et les mesures expérimentales rapportées (voir tableau IV-4).

L'effet de l'impureté le métal de transition le chrome (Cr) sur les propriétés électroniques de ce semi-conducteur à large énergie interdite n'a pas été étudié. Nous fournissons, discutons et calculons les structures de bande polarisées en spin du ferromagnétique LiNb_{1-x}Cr_xO₃ avec différentes concentrations (x = 0.25, 0.50, 0.75) en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ, comme montrer sur la figure IV-10 (b)-(c)-(d) et figure IV-11(b)-(c)-(d).



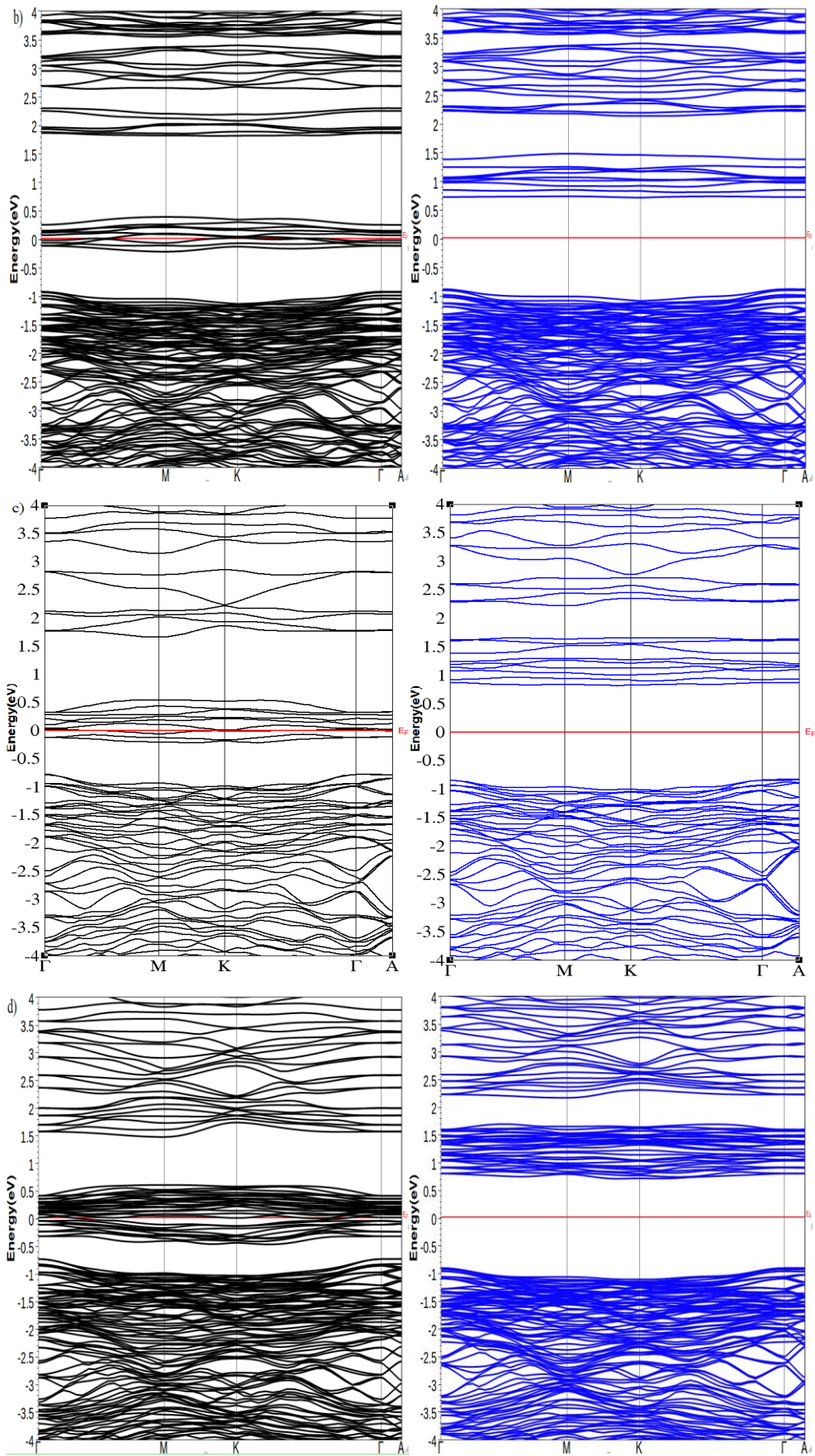
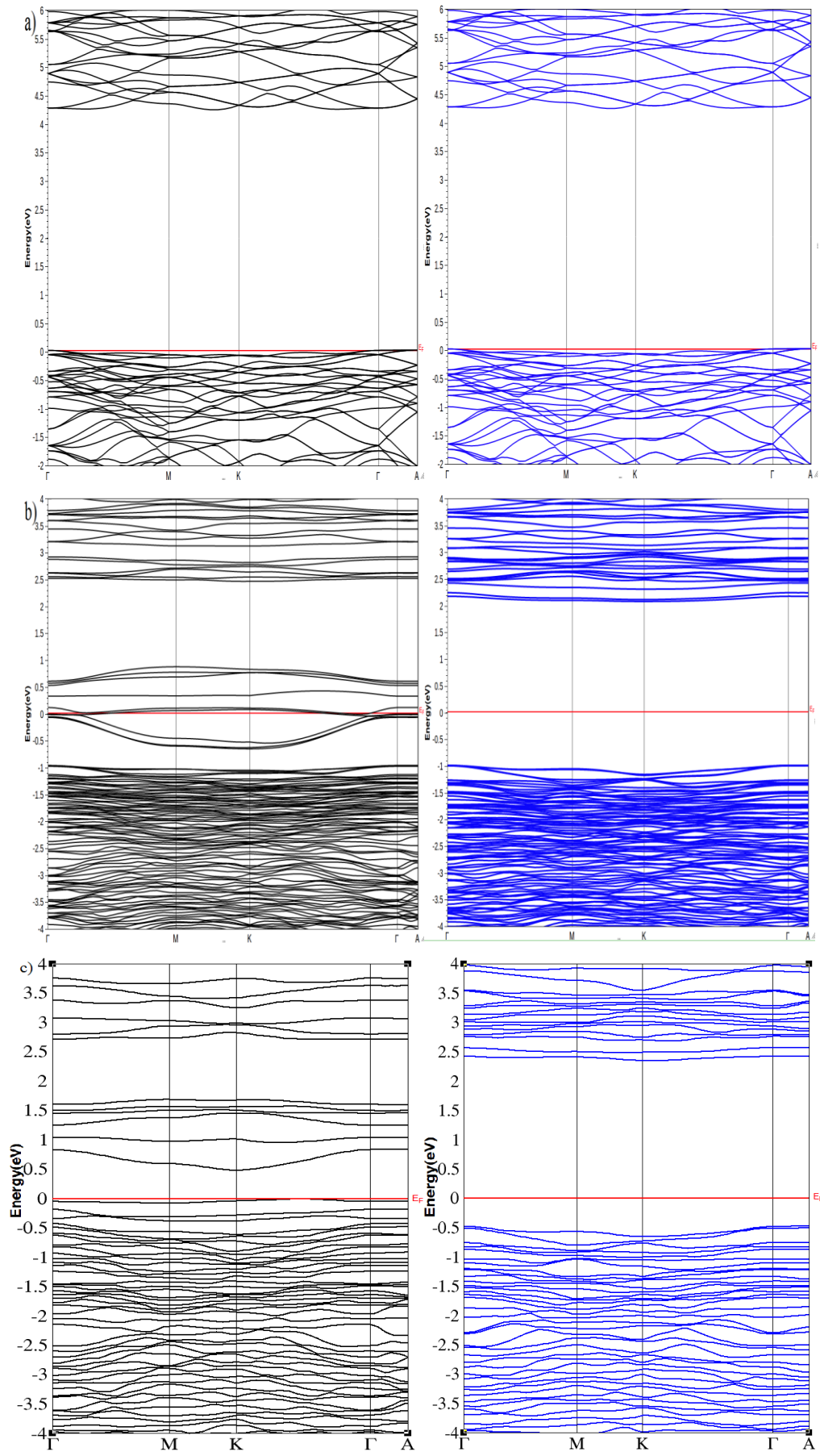


Figure IV- 10: Structure de bande polarisée en spin des composés $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$, en utilisant l'approximation PBE-GGA : $x = 0$ (a), $x = 0.25$ (b), $x = 0.5$ (c) et $x=0.75$ (d).



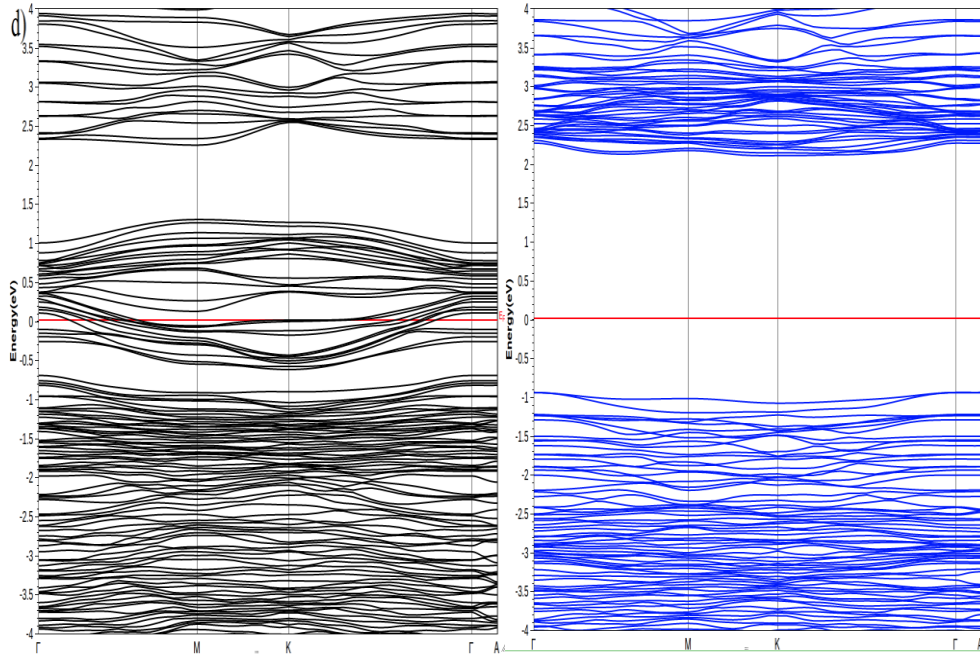


Figure IV- 11: Structure de bande polarisée en spin des composés $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$, en utilisant l'approximation TB-mBJ : : $x = 0$ (a), $x = 0.25$ (b), $x = 0.5$ (c) et $x=0.75$ (d).

Pour le spin haut et le spin bas le long de la direction de haute symétrie de la première zone de Brillouin, on peut voir que dans le spin majoritaire (canal spin-up) de LiNbO_3 dopé Cr, la bande d'énergie traverse le niveau de Fermi et donne naissance à des propriétés métalliques, mais les spins minoritaires (canal spin down) ont une bande interdite près du niveau de Fermi. Par conséquent, les contributions totales des états de spin minoritaires et majoritaires suggèrent que ces composés présentent un caractère ferromagnétique semi-métallique (HMF) polarisé en spin à 100%. La polarisation de spin d'un matériau ferromagnétique donné est déterminée en utilisant la relation suivante [214]:

$$P(\%) = \frac{N_{\uparrow}(E_f) - N_{\downarrow}(E_f)}{N_{\uparrow}(E_f) + N_{\downarrow}(E_f)} \quad (\text{IV- 4})$$

Où $N_{\uparrow}(E_f)$ et $N_{\downarrow}(E_f)$ sont les densités de spin vers le haut et vers le bas des états à E_f . Les bandes de spins minoritaires de $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ présentent deux types de bandes interdites, la bande semi-métallique ferromagnétique (HMF) et la bande semi-métallique (HM). Le gap HMF correspond à la différence d'énergie entre la fraction supérieure de la bande de valence (MBV) et de la bande de conduction minimale (MBC) autour du niveau de Fermi à 0 eV [215][216][217]. L'écart HM est défini comme le minimum de l'énergie la plus basse de bande de conduction de spin majoritaire (minoritaire) par rapport au niveau de Fermi et la valeur absolue de l'énergie la plus élevée de bande de valence de spin majoritaire (minoritaire) [216][217]. Ce facteur présente la bande interdite minimale pour une excitation de

retournement de spin requise pour générer des trous ou des électrons avec des spins minoritaires [218][219][184].

Tableau IV-5: Le gap semi-métallique calculé $G_{HM}(eV)$ des états de spin minoritaires et le gap semi-métallique ferromagnétique $G_{HMF}(eV)$ pour les composés $LiNb_{1-x}Cr_xO_3$.

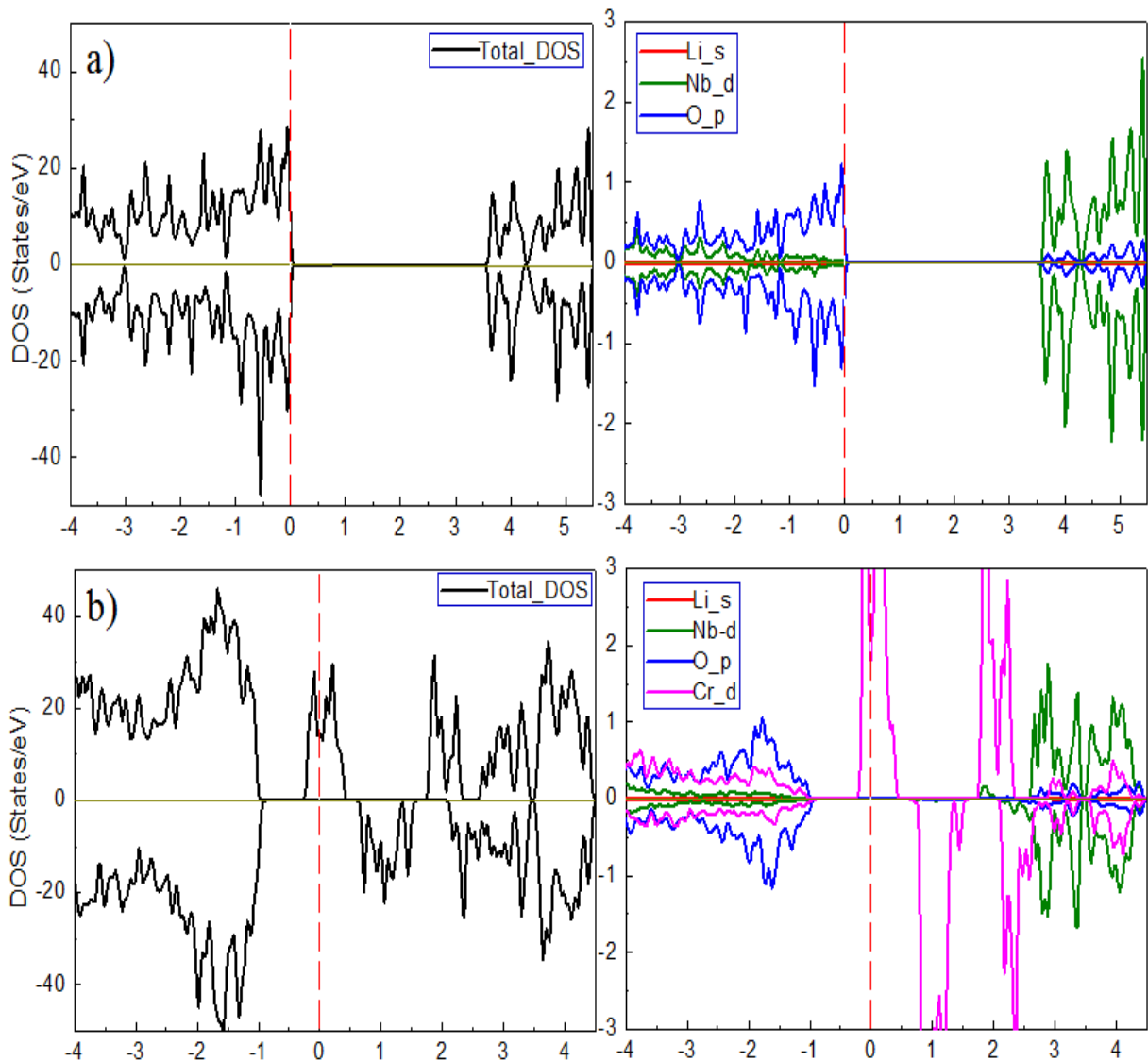
Compounds	$LiNb_{0.75}Cr_{0.25}O_3$	$LiNb_{0.50}Cr_{0.50}O_3$	$LiNb_{0.25}Cr_{0.75}O_3$
GGA-PBE			
GHMF	1.595	1.639	1.609
GHM	0.713	0.815	0.707
Eg	---	---	---
Comportement	HMF	HMF	HMF
GGA+TB-mBJ			
GHMF	2.979	---	3.048
GHM	0.896	---	0.939
Eg	---	dn 2.891 up 0.470	---
Comportement	HMF	SM	HMF

Les écarts HMF (G_{HMF}) et HM (G_{HM}) de $LiNb_{1-x}Cr_xO_3$ à toutes les concentrations calculées à l'aide des potentiels d'échange GGA-PBE et TB-mBJ sont répertoriés dans le tableau IV-5. Notez que les distances G_{HMF} et G_{HM} calculées obtenues à l'aide de TB-mBJ sont supérieures à celles obtenues à l'aide de GGA-PBE car l'approximation TB-mBJ fournit une bande parfaite par rapport à l'approximation PBE-GGA pour les semi-conducteurs et les isolateurs [220][221]. Nous avons trouvé que les composés $LiNb_{0.75}Cr_{0.25}O_3$, $LiNb_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ et $LiNb_{0.25}Cr_{0.75}O_3$ présentent des propriétés semi-métalliques avec un écart HM de 0.713, 0.815 et 0.707 eV, par la méthode GGA-PBE respectivement, ce qui les rend prometteurs pour les applications spintroniques (voir tableau IV-5). $Li_{0.5}Cr_{0.5}NbO_3$ par l'approche TB-mbj présente un caractère semi-conducteur magnétique (SM) avec deux gaps différents pour le spin up et le spin down.

b. densité d'Etat

Pour mieux comprendre les structures de bande électronique des composés étudiés et pour expliquer en détail les propriétés de la phase ferromagnétique, nous calculons la densité d'état électronique totale (TDOS) et partielle (PDOS), pour le spin-up et le spin-down par l'utilisation des approches (PBE-GGA) et TB-mBJ, données dans les figures IV-12 et IV-13,

avec le niveau de Fermi E_F fixé à zéro et représenté par la ligne rouge verticale en pointillés. Les tracés TDOS et PDOS confirment les propriétés ferromagnétiques semi-métalliques des composés $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ à des concentrations ($x = 0.25$, $x = 0.50$ et 0.75). La nature métallique des spins majoritaires provient à l'hybridation p-d entre les états 2p (O) et 3d (Cr) autour de l'EF, tandis que les états des spins minoritaires présentent une bande interdite. D'où le composé $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ présente un comportement ferromagnétique semi-métallique avec une polarisation de spin de 100 %. Ces graphiques confirment les résultats obtenus dans la partie précédente. Le comportement de $\text{Li}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{NbO}_3$ par la méthode TB-mbj semi-conducteur magnétique (SM) est prouvé également dans cette figure. Cette instabilité de variation est trouvée dans différent travaux pour le dopage des métaux de transitions[222][215].



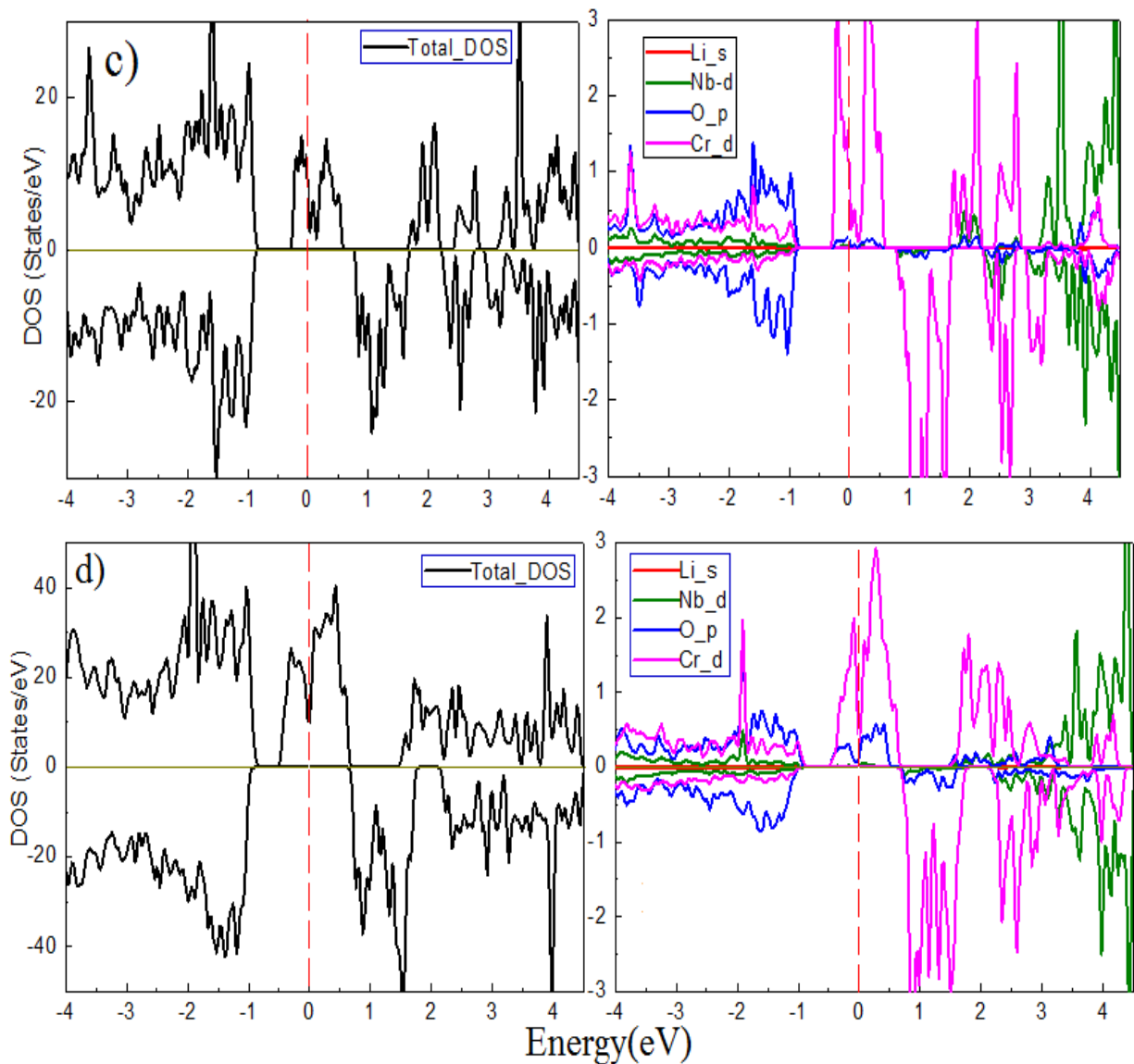
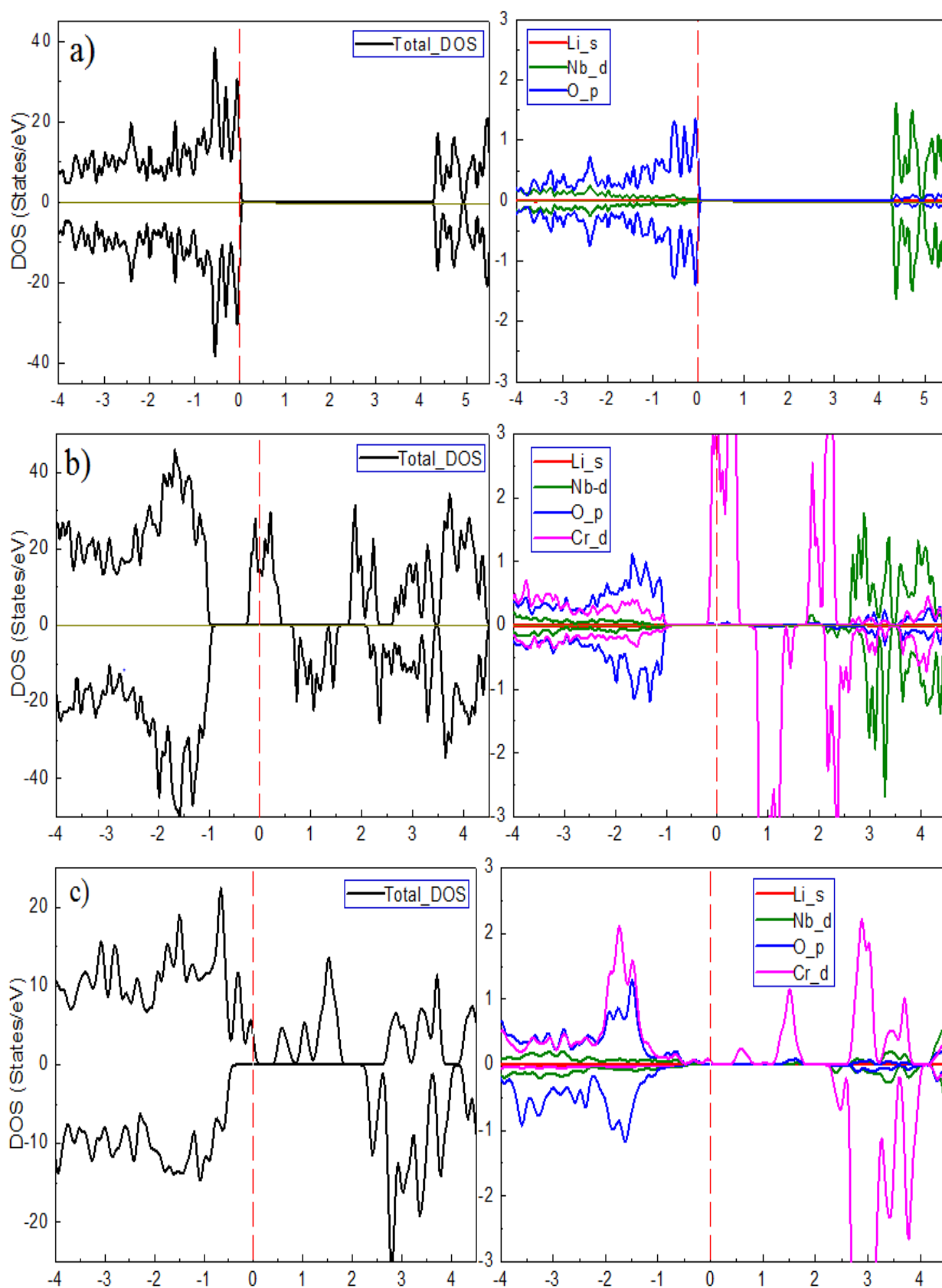


Figure IV- 12: Densité d'états totale et partielle polarisée en spin des composés $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$, en utilisant l'approximation PBE-GGA : $x = 0$ (a), $x = 0.25$ (b), $x = 0.5$ (c) et $x=0.75$ (d).

Les densités totale d'états (TDOS) et les densités partielle d'états (PDOS) indiquent la présence de quatre régions : la première région est située dans la bande de valence de -1 eV à -4 eV, s'est produite par la contribution mixte de O-2p et les états Cr-3d pour les canaux de spin haut et bas. L'interaction p-d entre les états O-2p et Cr-3d dans la bande de valence peut générer du magnétisme dans les composés étudiés, entraînant un ferromagnétisme par séparation d'échange [223] . La deuxième région au niveau de Fermi provient principalement des états Cr-3d pour le spin up, la première région de la bande de conduction située entre 1 eV et 3 eV proviennent des orbitales Cr-3d avec une petite contribution des orbitales O-2p pour les deux spins. La dernière région de la bande de conduction se situe entre 3 eV et 4 eV

et se compose principalement d'états Nb-3d avec une contribution moyenne d'états Cr-3d pour le spin vers le haut et le spin vers le bas.



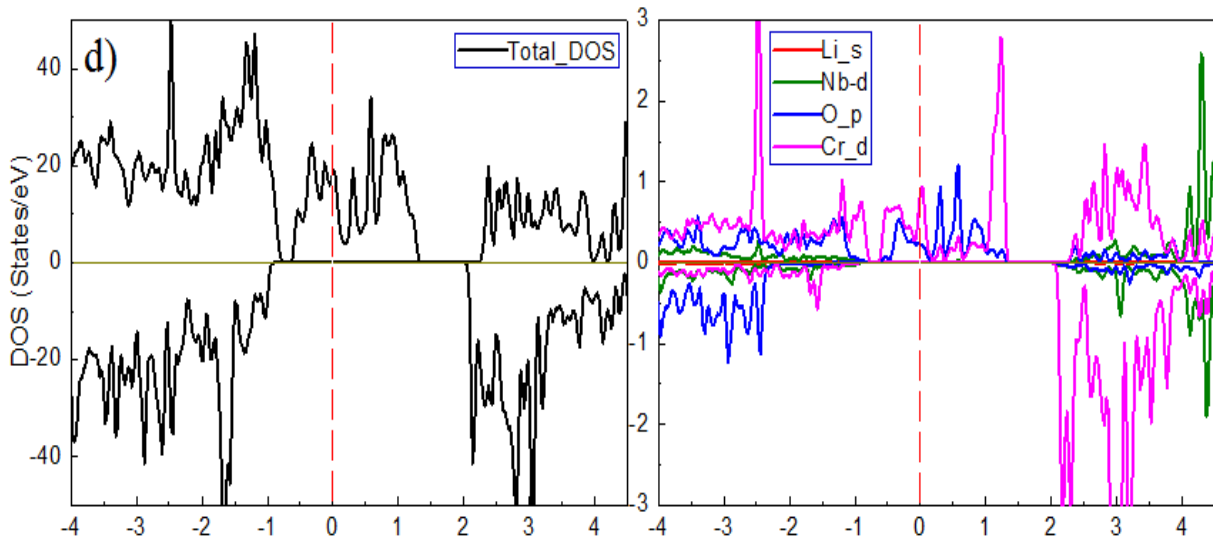


Figure IV-13: Densité d'états totale et partielle polarisée en spin de $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$ composés, en utilisant l'approximation TB-mBJ : $x = 0$ (a), $x = 0.25$ (b), $x = 0.5$ (c) et $x=0.75$ (d).

De plus, la valeur de la densité d'états à E_F dans le cas du spin up est égale à $N\uparrow(E_f)=13,64$ (états/eV), $N\uparrow(E_f)=11.55$ (états/eV) et $N\uparrow(E_f)=12.94$ (états/eV) pour l'approximation GGA-PBE, pour $\text{LiNb}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_3$, $\text{LiNb}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$ et $\text{LiNb}_{0,25}\text{Cr}_{0,75}\text{O}_3$ respectivement.

Selon les figures IV-14, les parties supérieure et inférieure de bande de valence et bande de conduction sont respectivement constituées d'états Cr-3d. Le champ cristallin dans l'octaèdre environnant de (O) divise les orbitales 3d (Cr) en deux types d'états : trois niveaux t_{2g} bas (d_{xy} , d_{xz} , et d_{yz}) et deux états e_g haut (d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$). Les états de spin majoritaire du composé $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ dans les bandes de valence sont dus principalement aux états $t_{2g}(\text{Cr})$ et des états 2p-O avec une contribution moyenne des états $e_g(\text{Cr})$; le voisinage d' E_F est dû aux deux états $t_{2g}(\text{Cr})$ et $e_g(\text{Cr})$; le bas des bandes de conduction, la contribution principale est due aux états $t_{2g}(\text{Cr})$ avec les états $e_g(\text{Cr})$ et 2p (O). Pour les états de spin minoritaire, l'hybridation des orbitales Cr- t_{2g} et O-p est plus faible que celle avec Cr- e_g ce qui donne lieu à une bande interdite. A partir de ces résultats, on peut voir que les états t_{2g} ont une énergie plus faible que les états e_g et sont bien situés dans l'environnement octaédrique. Ces résultats démontrent également que les états Cr- e_g s'hybrident plus fortement que Cr- t_{2g} avec les états O-p.

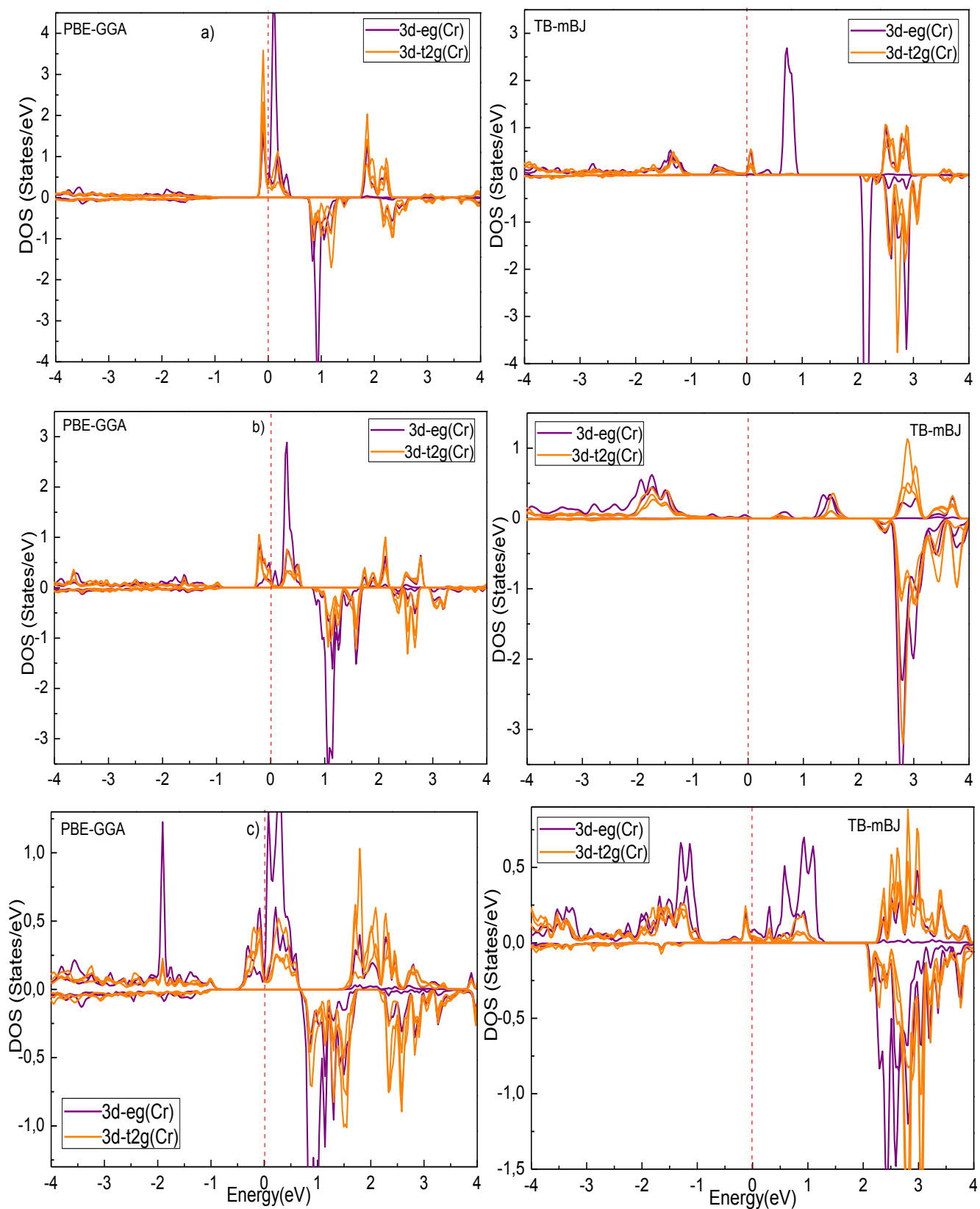


Figure IV- 14: La densité partielle élémentaire des composés $\text{Li}_{1-x}\text{Cr}_x\text{NbO}_3$ pour les états Cr-3d, en utilisant l'approximation PBE-GGA et TB-mBJ : (a) $x = 0.25$, (b) $x = 0.5$ et (c) $x = 0.75$.

La séparation du champ cristallin est calculée par la relation [224]:

$$\Delta_{CF} = E_{t_{2g}} - E_{e_g} \quad (\text{IV- 5})$$

Pour caractériser l'interaction d'échange des deux bandes de spin d'orientations opposées des états 3d-Cr, on calcule l'énergie de dédoublement d'échange $\Delta_{t_{2g}}$, Δ_{e_g} , avec la relation [224]:

$$\Delta_{t_{2g}} = E_{t_{2g}}^{\uparrow} - E_{t_{2g}}^{\downarrow} \quad (\text{IV- 6})$$

$$\Delta_{e_g} = E_{e_g}^{\uparrow} - E_{e_g}^{\downarrow} \quad (\text{IV- 7})$$

Les valeurs calculées sont présentés dans le tableau IV-6. Ce qui montrent que pour les deux configurations de spin, il existe une répulsion importante entre les sous-bandes d_{e_g} et $d_{t_{2g}}$ des atomes de Cr lorsque le fort champ cristallin octaédrique est induit par l'augmentation de la concentration de Cr. De plus, l'interaction d'échange $\Delta_{t_{2g}}$ est plus petite que Δ_{e_g} pour les deux configurations de spin, ce qui indique que les bandes t_{2g} sont les premiers à remplir par rapport aux états e_g .

Tableau IV-6: Énergie de fractionnement de champ cristallin calculée (eV), énergies de fractionnement d'échange (eV), paramètre de fractionnement d'échange dd et pd (eV) en utilisant l'approximation PBE-GGA et TB-mBJ.

	Δ_{CF}^{\uparrow}	Δ_{CF}^{\downarrow}	$\Delta_{t_{2g}}$	Δ_{e_g}	$\Delta x(d)$	$\Delta x(pd)$
PBE-GGA						
LiNb _{0.75} Cr _{0.25} O ₃	-0.18	0.24	0.66	-0.84	1.04	-0.88
LiNb _{0.50} Cr _{0.50} O ₃	1.81	0.51	-0.61	-0.76	0.76	-0.82
LiNb _{0.25} Cr _{0.75} O ₃	1.5	0.54	0.28	-0.56	0.6	-0.90
TB-mBJ						
LiNb _{0.75} Cr _{0.25} O ₃	1.79	0.58	-0.21	-1.42	-1.33	-0.89
LiNb _{0.50} Cr _{0.50} O ₃	4.61	0.02	0.09	-4.50	-0.11	-0.46
LiNb _{0.25} Cr _{0.75} O ₃	2.15	0.37	0.01	-1.51	5.51	-0.93

Nous avons également calculé l'énergie de dédoublement d'échange ($\Delta x(d)=d_{\downarrow}-d_{\uparrow}$), définie comme la séparation entre les pics de spin-up et spin-down, et nous l'avons comparée à l'énergie du cristal anionique (Δ_{CF}^{\downarrow}) pour étudier la existence d'états ferromagnétiques stables. De plus, les interactions d'énergie pd des bandes de valences supérieure dans les spin-up et les spin-down ($\Delta x(pd)=E_{v\downarrow}-E_{v\uparrow}$) sont proposées pour en savoir plus sur le ferromagnétisme dans nos composés.

D'après le tableau IV-6, les valeurs du couplage dd correspondent à des valeurs supérieures à Δ_{CF}^{\downarrow} . Ces résultats confirment l'existence du comportement ferromagnétisme dans ces composés, et les valeurs négatives du gap de séparation d'échange $\Delta x(pd)$ impliquent que le potentiel effectif de spin minoritaire est plus attractif que celui des spins majoritaires, ce qui caractérise un système polarisé en spin.

A partir de ces résultats, nous avons confirmé le comportement HM dans notre composé, qui peut être utilisé comme électrode [225] et exploité dans de nombreuses techniques de spintronique, telles que la mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) et qubits quantiques[226][227].

3. Propriétés magnétiques

a. Moment magnétique

Les moments magnétiques totaux (M_{Tot}) des composés $LiNb_{1-x}Cr_xO_3$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) et les moments magnétiques atomiques de Li, Nb, O et Cr sont présentés sur le tableau IV-7. Les valeurs obtenues indiquent que le moment magnétique total provient principalement des atomes de Cr, avec une excellente contribution des sites d'anioniques (O) et interstitiel.

Tableau IV-7: Résultats calculés du moment magnétique total et du moment magnétique local pour les composés $LiNb_{1-x}Cr_xO_3$.

Composés	$LiNb_{0.75}Cr_{0.25}O_3$	$LiNb_{0.50}Cr_{0.50}O_3$	$LiNb_{0.25}Cr_{0.75}O_3$
GGA+PBE			
M_{tot}	2.96132	3.10784	8.94899
M_{Li}	0.000443	0.00064	0.00054
M_{Nb}	0.013754	0.00683	0.00958
M_O	-0.003389	-0.05058	-0.08396
M_{Cr}	0.964163	1.18851	1.18827
Interstitial	0.07593	0.42854	1.25517
GGA+TB-mBJ			
M_{tot}	3.00004	3.00006	8.99231
M_{Li}	0.00116	0.00072	0.00141
M_{Nb}	0.01983	0.02562	0.03021
M_O	-0.10653	-0.20823	-0.33608
M_{Cr}	1.92226	2.01397	2.05850
Interstitial	0.87579	0.62518	2.45713

M_{Tot} augmente avec la concentration en Cr, confirmant la nature ferromagnétique des composés. On peut également observer une augmentation du moment magnétique de l'atome de Cr par effet dopage. Ce changement observé dans le moment magnétique Cr provient de l'hybridation p-d entre les états Cr-3d et O-2p. Les moments magnétiques atomiques de Cr et O avec des signes opposés, indiquant que le spin de la bande de valence qui est essentiellement de caractère O-2p a une interaction antiferromagnétique avec le spin Cr-3d, ainsi l'interaction ferromagnétique peut être contrôlée par le moment des atomes de mêmes signes magnétiques que le Cr, notamment Li et Nb (les moments magnétiques positifs).

b. Constantes de couplage d'échange

La connaissance des constantes d'échanges ($N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$) est nécessaire pour étudier le rôle de bande de valence et de bande de conduction et dans le processus de séparation des échanges. La réalisation du rôle de ces bandes est utile pour paramétrer la séparation en spin des bandes de valence et de conduction. Cette interprétation est cohérente avec la théorie du champ moyen basée sur l'Hamiltonien par l'équation suivante [228][229]:

$$H = -N_0\beta s.S \quad (\text{IV- 8})$$

Où N_0 est la concentration en cations, β représente l'intégrale d'échange de p-d, avec s et S représentent respectivement le spin du trou et le spin du Cr. De même, la division du spin de la bande de conduction peut être calculée sur la base du même Hamiltonien avec une constante d'échange $N_0\alpha$. La séparation des bords de la bande de conduction ($\Delta E_c = E_c^\downarrow - E_c^\uparrow$) et de la bande de valence ($\Delta E_v = E_v^\downarrow - E_v^\uparrow$) est utilisée pour estimer les deux constantes d'échange avec les formules suivantes [230]:

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle} \quad (\text{IV- 9})$$

Et

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} \quad (\text{IV- 10})$$

x désigne la concentration de Cr et $\langle S \rangle$ est la moitié du moment magnétique de spin local des ions Cr. Les valeurs des constantes d'échange que nous avons calculées sont dans le tableau IV-8.

Les valeurs montrent que la constante d'échange sd $|N_0\alpha|$ passe de 2.438 eV à 0.225eV et la constante d'échange pd $|N_0\beta|$ passe de 1.973 eV à 0.176 eV avec l'augmentation de la concentration de dopage Cr. On peut clairement observer que les valeurs de $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ diminuent avec l'augmentation de la concentration atomique en chrome, ce qui confirme les propriétés magnétiques de ces composés[231]. De plus, la constante d'échange $N_0\beta$, indique

le chevauchement entre l'orbitale p anionique (O-2p) et l'état d'impureté (Cr-3d) dans la bande de valence, suggérant un canal de spin down efficace, cela se produit dans le système de polarisation [45]. La valeur de $N_{0\alpha}$ est due au couplage entre l'état hybride (Nb 4p-5d-5s) dans la bande de conduction et l'état d'impureté Cr-3d. Les signes négatifs de $N_{0\beta}$ et les signes positifs de $N_{0\alpha}$ indiquent respectivement le couplage d'échange antiferromagnétique entre les bandes de valence et les états 3d de Cr, et le couplage d'échange ferromagnétique entre les bandes de conduction et les états 3d de Cr.

Tableau IV-8: Dédoublment de spin de bord de la bande de conduction et de valence calculé ΔE_c , ΔE_v et les constantes d'échange $N_{0\alpha}$, $N_{0\beta}$ des composés $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ pour toutes les concentrations.

	$E_v(\uparrow)$	$E_v(\downarrow)$	$E_c(\uparrow)$	$E_c(\downarrow)$	ΔE_v	ΔE_c	$N_{0\beta}$	$N_{0\alpha}$
GGA+PBE								
$\text{LiNb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$	0.0000	-0.8815	0.0000	0.71364	-0.8815	0.7136	-2.438	1.973
$\text{LiNb}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{O}_3$	0.0000	-0.8240	0.0000	0.81511	-0.8240	0.8151	-0.924	0.914
$\text{LiNb}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$	0.0000	-0.9025	0.0000	0.70719	-0.9025	0.7071	-0.225	0.176
GGA+TB-mBJ								
$\text{LiNb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$	0.0000	-0.89604	0.0000	2.08393	-0.8960	2.0839	-1.242	2.890
$\text{LiNb}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{O}_3$	-0.0075	-0.47532	0.4776	2.34215	-0.4677	1.8644	-0.623	2.485
$\text{LiNb}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$	0.0000	-0.93939	0.0000	2.10895	-0.9393	2.1089	-0.135	0.303

4. Propriétés thermodynamiques

L'équation d'état (EOS) et d'autres propriétés thermodynamiques de LiNbO_3 pur et dopé Cr sont étudiées par les calculs de premier principe basés sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité de potentiel d'onde plane, par le modèle de Debye quasi-harmonique implémenté dans le programme de Gibbs [172]. Les variations de la dilatation thermique α , la température de Debye θ_D , le paramètre de Grüneisen γ , le Module de compressibilité B , la capacité calorifique C_v et C_p en fonction de la pression P et de la température T , sont étudiées systématiquement dans les gammes 0-30 GPa et 0-800 K.

Les calculs d'énergie totale à température nulle en fonction de la variation du volume sont effectués à l'aide d'une approximation statique, la fonctionnelle d'échange-corrélation est donnée par la méthode (GGA-PBE)[115]. Pour étudier les propriétés thermodynamiques de LiNbO_3 , $\text{LiNb}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_3$, $\text{LiNb}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ et $\text{LiNb}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$, le modèle de Debye quasi-

harmonique [8], est appliqué dans laquelle la fonction de Gibbs non-équilibre $G^*(V ; P, T)$ peut s'écrire par la relation :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V); T] \quad (\text{IV- 11})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, P correspond à la condition de pression hydrostatique constante, $\theta_D(V)$ la température de Debye, et A_{vib} le terme de vibration, qui est exprimé par le Modèle de Debye de la densité d'états de phonons selon l'équation [232][233]:

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nkT \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{IV- 12})$$

Où n c'est le nombre d'atomes par la cellule unitaire du composé, $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ est l'intégrale de debye, et pour un composé isotrope, θ_D est donné par [233] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{IV- 13})$$

Où M est la masse moléculaire par cellule unitaire, le coefficient de poisson σ est pris égal à 0.25 [234], B_S l'adiabatique module de compressibilité, est approximé par la compressibilité statique [232]:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{IV- 14})$$

Dans laquelle $f(\sigma)$ est donnée par les références [235][236]. D'où la fonction de Gibbs non-équilibre $G^*(V; P, T)$ est exprimé par :

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{IV- 15})$$

En résolvant l'équation IV-15, on obtient l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$. La capacité calorifique Cv , et le coefficient de dilatation thermique sont exprimé par [237] :

$$Cv = 3nk \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{IV- 16})$$

$$\alpha = \frac{\gamma Cv}{B_T V} \quad (\text{IV- 17})$$

Où γ est le paramètre de Grüneisen défini comme :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV- 18})$$

a. Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique α a une importance théorique et importance expérimentale, et il est également essentiel pour prédire l'équation d'état thermodynamique. Le coefficient de dilatation thermique peut être obtenu en fonction du changement du volume d'équilibre avec la température, ce qui est dû à la dépendance entre le volume et l'énergie

libre de vibration. Dans la Figure IV-15, nous avons donné nos résultats pour le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différents pression. Nous remarquons que pour une pression constant, α augmente avec la température rapidement aux basses températures, puis augmenter progressivement lentement à des températures plus élevées, le α se rapproche presque progressivement d'une augmentation linéaire avec la température due aux contributions électronique ($T > 300\text{K}$). Lorsque la pression augmente, l'augmentation de α en fonction de la température devient plus petite. Alors que pour une température constante, α diminue rapidement avec la pression. On remarque qu'on a presque la même variation de α pour le composé pur et dopé, or le semi-conducteur LiNbO_3 a un coefficient de dilatation thermique plus grand que $\text{LiNbO}_3\text{-Cr}$, d'où α démunie par effet dopage .Ce qui montre un point de fusion élevé pour $\text{LiNbO}_3\text{-Cr}$.

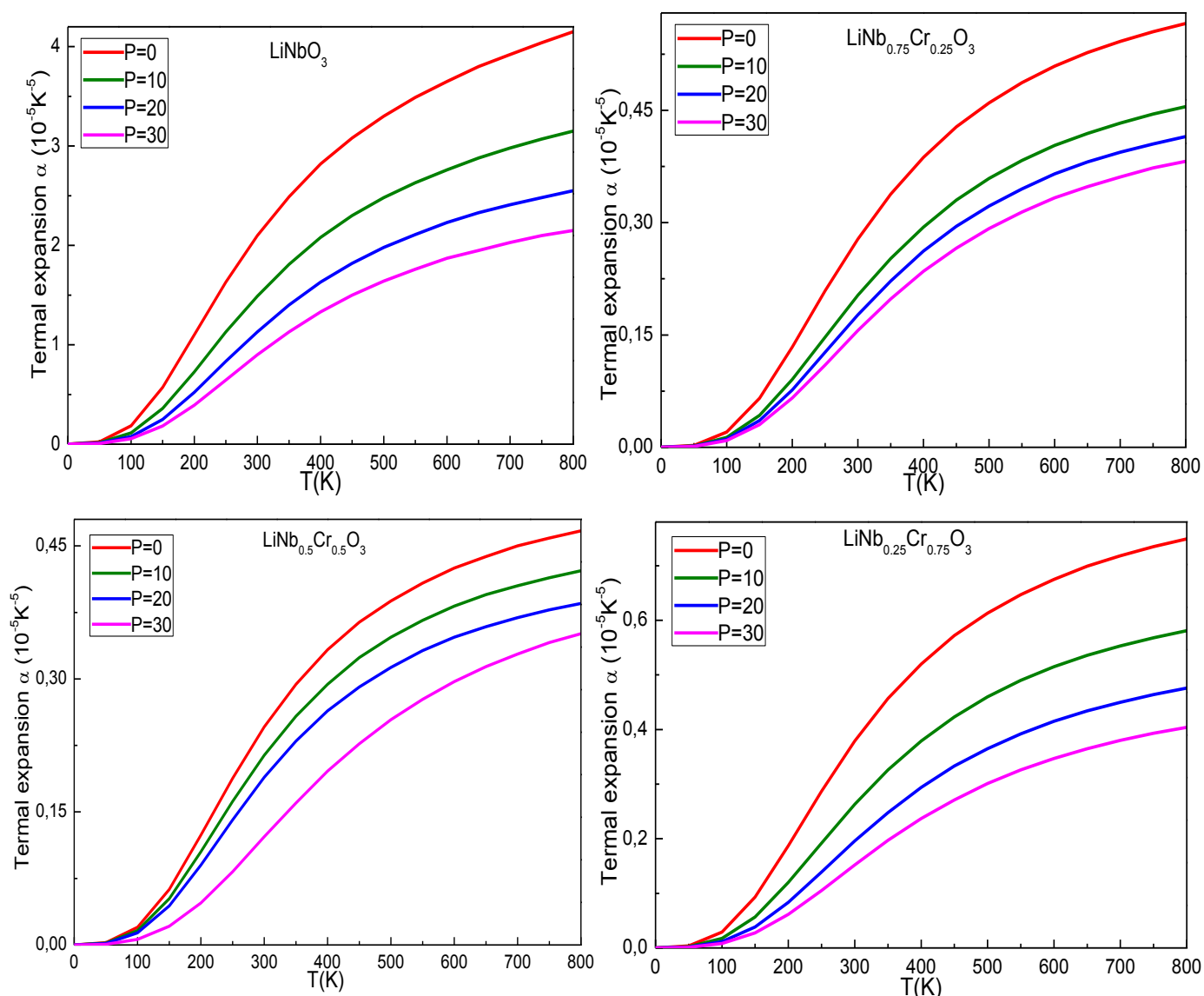


Figure IV- 15: Le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température a différents pressions.

b. La température de Debye

La température de Debye est une caractéristiques primordiales, utilisé pour déterminé les propriétés thermiques des composés, elle représente la température sous laquelle les vibrations atteignent leurs modes maximums possibles[238]. La température de Debye θ_D de nos composés est représentée sur les Figure IV-16.

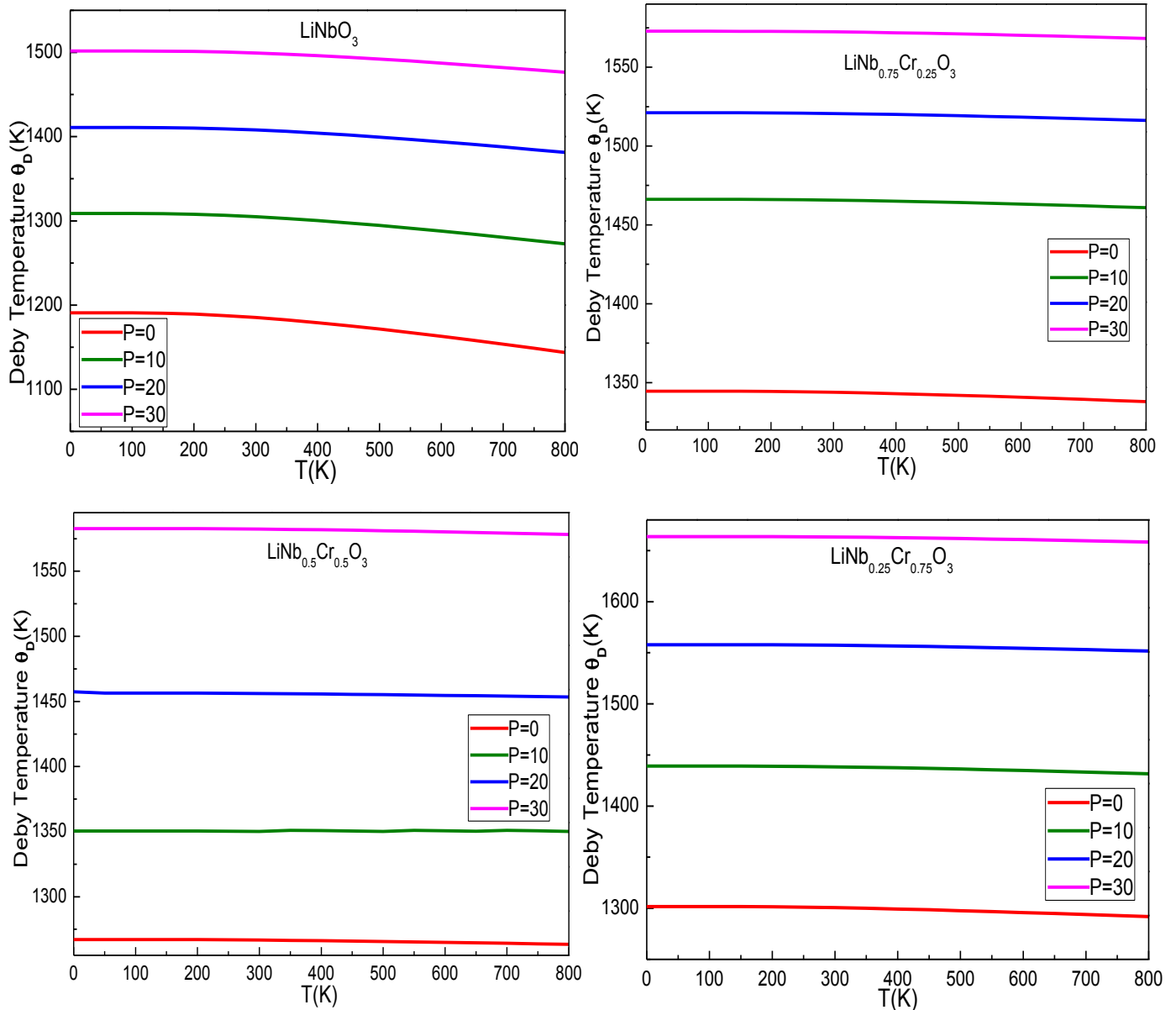


Figure IV- 16: La Température de Debye en fonction de la température à différents pressions.

Pour des températures inférieures à la température ambiante, la température de Debye est quasi constant ce qui montre la faible dilatation des matériaux, puis θ_D diminue lentement avec l'augmentation de la température sous une pression constante, ainsi cette diminution devient plus lente après dopage, ce qui reflète un changement des spectres de vibration des

atomes avec la température, mais ils augmentent rapidement lorsque la pression augmente sous température constante. Nous signalons que la température Debye θ_D changent de manière presque similaire pour LiNbO_3 pur et dopé, mais présente une certaine augmentation après dopage.

c. Le module de compressibilité

Le module de compressibilité de LiNbO_3 pur et dopé est illustré sur la Figure IV-17.

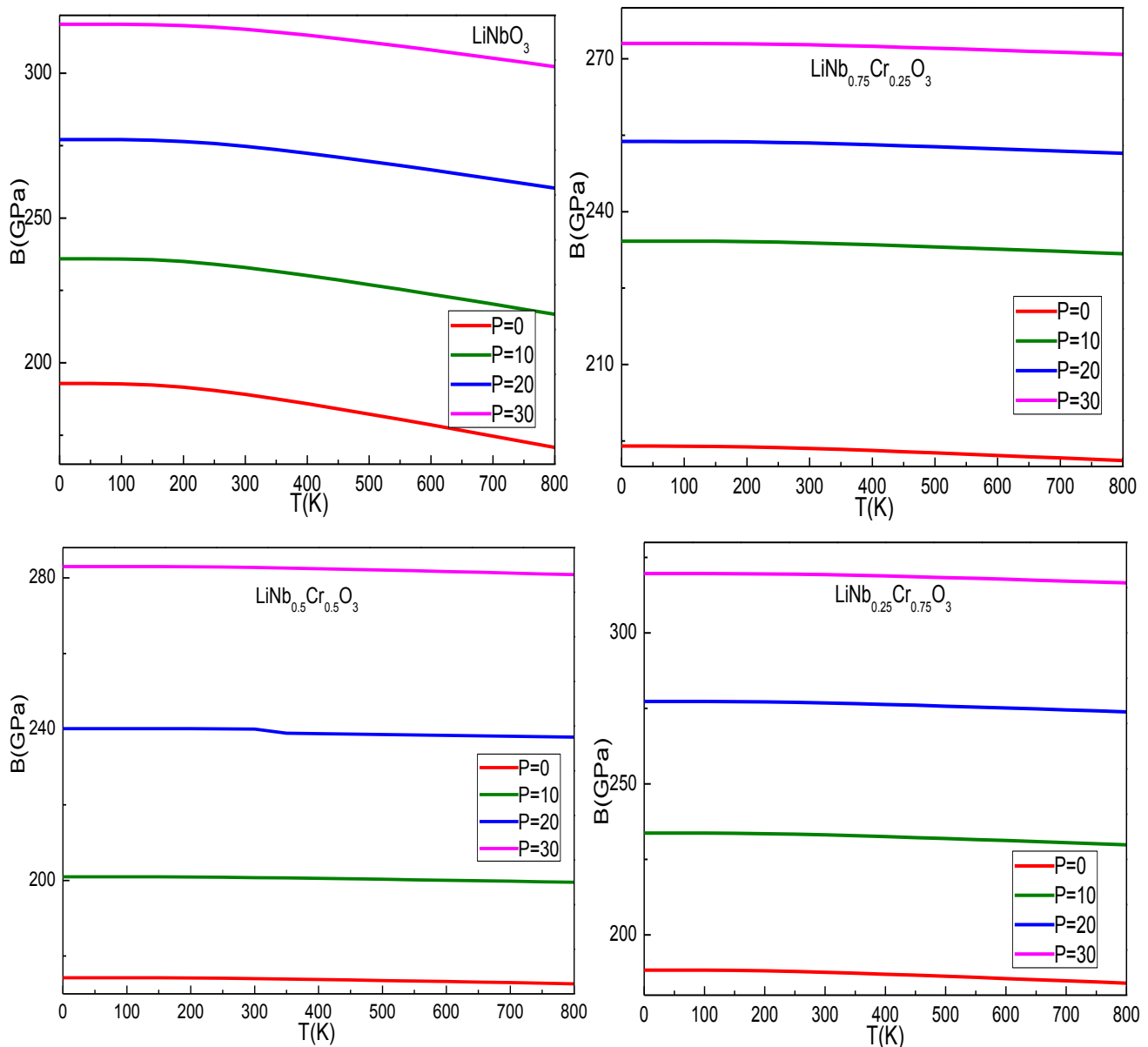


Figure IV- 17: Le module de compressibilité en fonction de la température a différents pressions.

A partir de ces figures, nous pouvons observer que les valeurs du module de compressibilité B diminuent lentement lorsque la température augmente à pression constante, ainsi cette diminution devient plus lente après dopage, et le module B devient presque

constant. Mais ils augmentent rapidement lorsque la pression augmente sous constante température pour tous nos composés. Nous signalons que la température Debye et le module de compressibilité changent de manière similaire pour tous nos composés.

d. Le paramètre de Grüneisen

La constante de Grüneisen γ apparaît dans certaines relations thermodynamiques utiles, écrivant la relation entre une variation de volume et une variation de fréquence d'un mode de vibration d'une structure cristalline (phonon) [239].

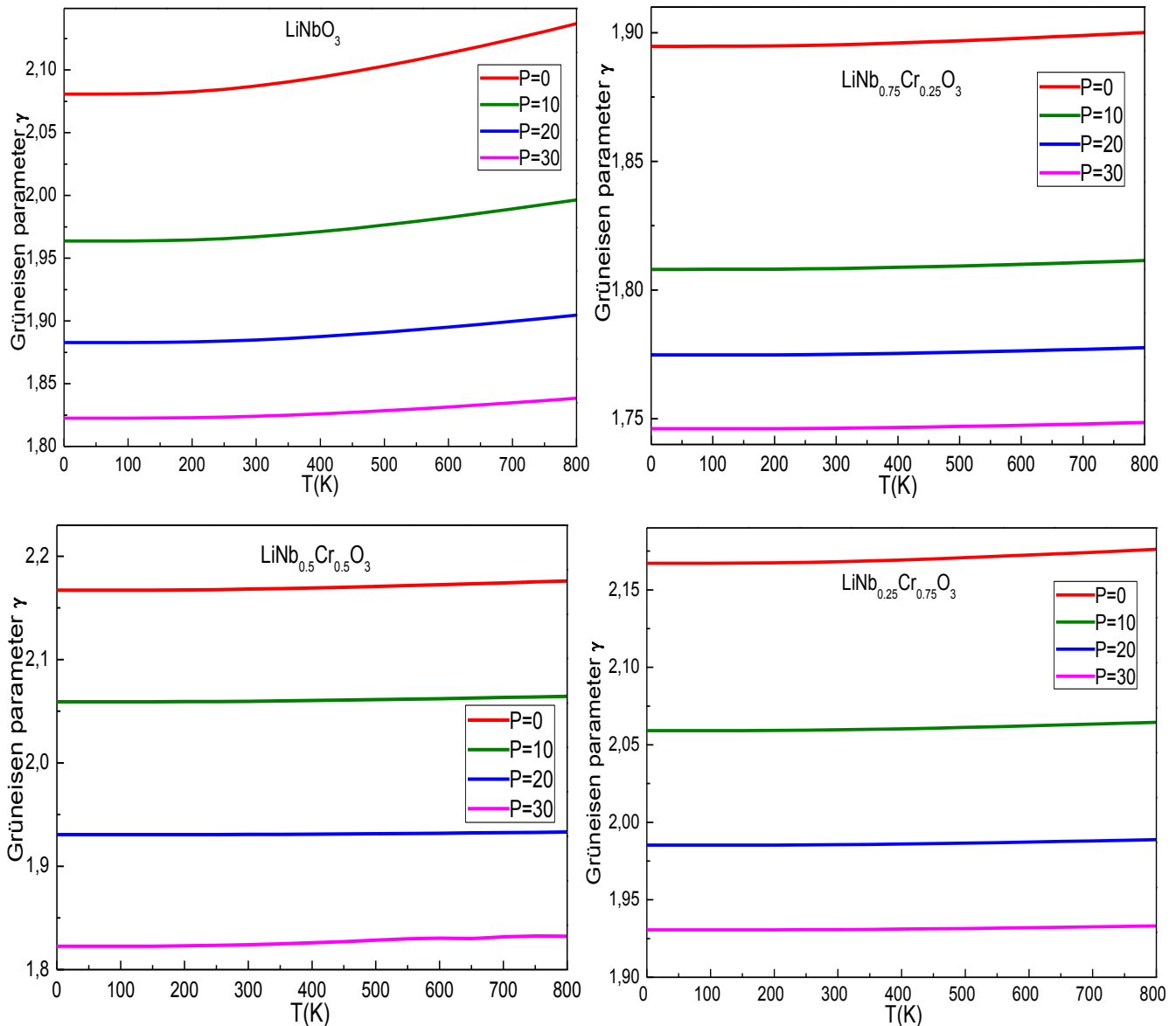


Figure IV- 18: Le paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température a différents pressions.

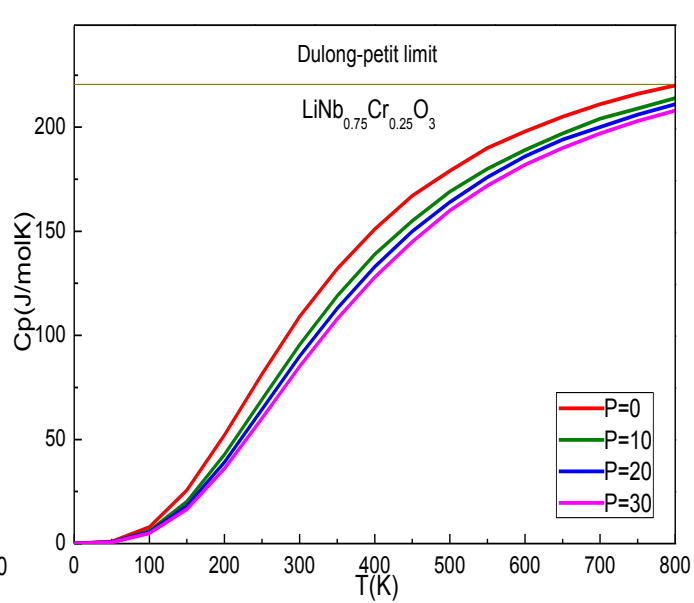
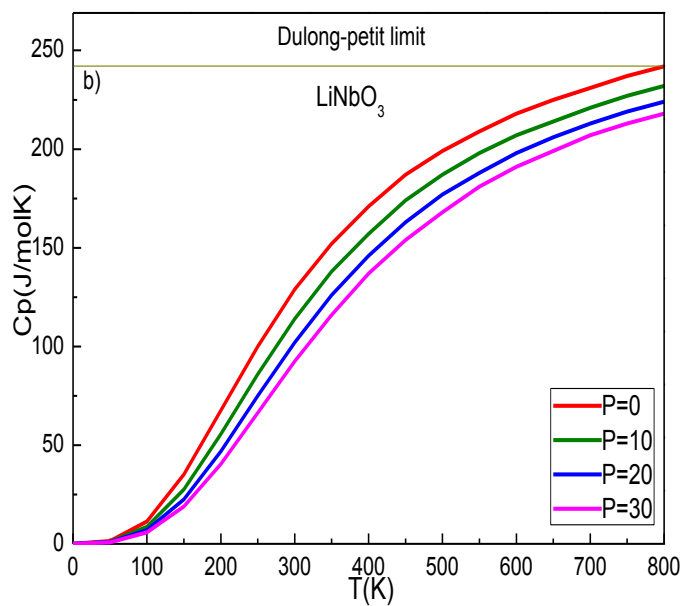
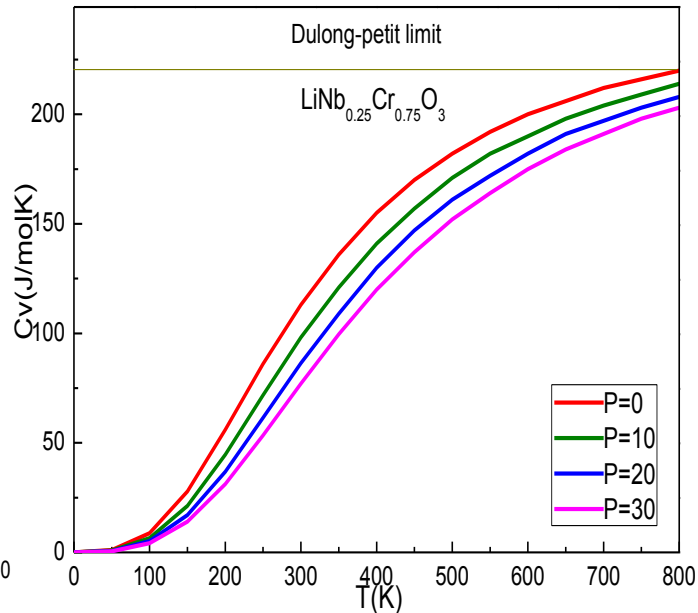
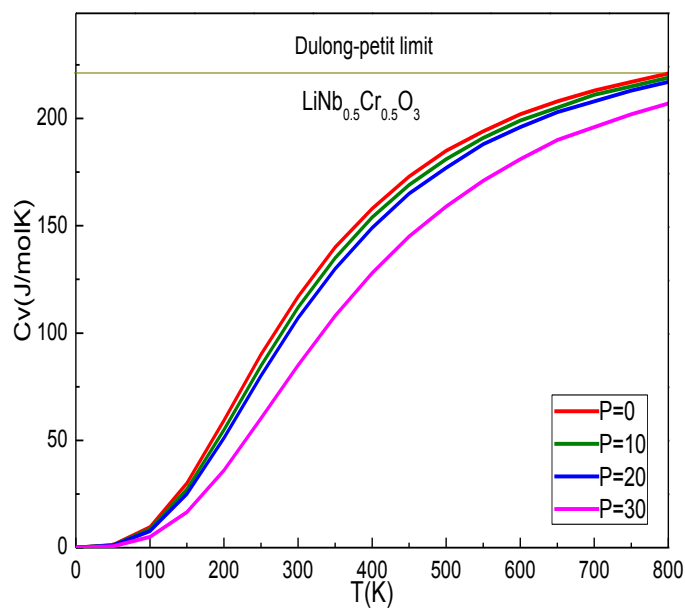
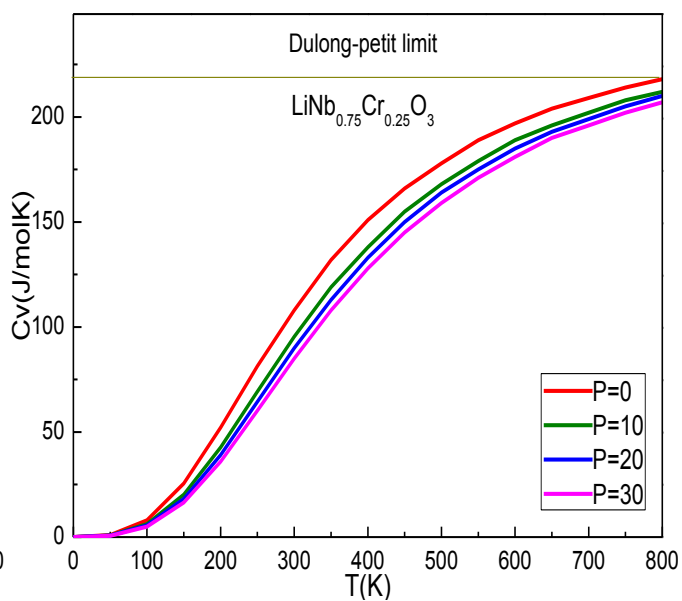
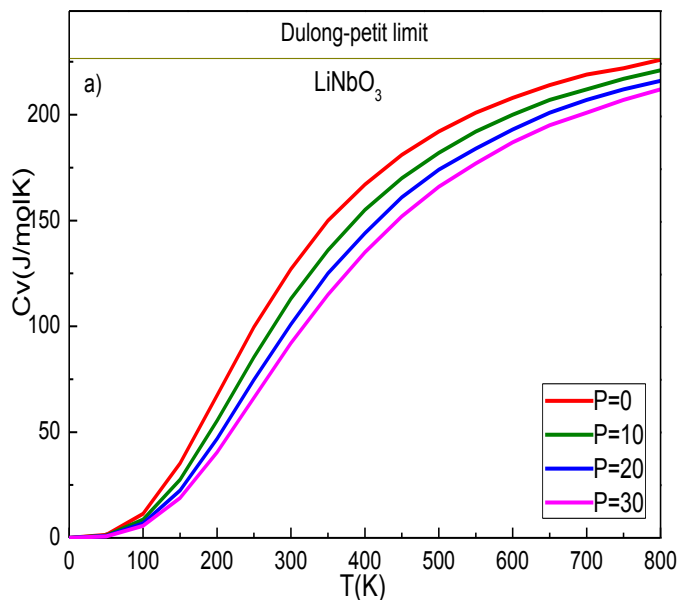
La Figure VI-18 montre le changement du paramètre de Grüneisen γ en fonction de la température et la pression. On peut voir que γ augmente avec la température progressivement pour LiNbO_3 et il devient plus lent pour LiNbO_3 dopé à basse pression . Cette augmentation

démunie quand la pression augmente ou le paramètre de Grüneisen γ reste presque constant pour $\text{LiNbO}_3\text{-Cr}$. A une température constante, Le paramètre de Grüneisen γ diminue avec la variation de pression de 0 à 30 GPa. Ce qui indique que la température a un certain effet sur le paramètre γ . Pour tous les composés γ est compris entre 1 et 2 à température ambiante, ce qui montre que les variations sont relativement comparables entre le volume et les fréquences des phonons.

e. La capacité calorifique a volume et pression constante

L'étude des capacités calorifiques des composés est un sujet bien établi de la matière condensée et la physique quantique. La connaissance des capacités calorifiques d'une substance fournit un aperçu important pour ses propriétés vibratoires et il est obligatoire pour différents applications. Deux cas limites célèbres sont prédit correctement par la théorie standard du continuum élastique [240]. A haute température, la capacité C_v et C_p tend vers une valeur appelé la limite de Dulong-Petit [240]. A des températures basses, C_v et C_p est proportionnel à T^3 [240]. Cependant, la dépendance à la température de C_v et C_p est régie par le détail des vibrations des atomes. La figure IV-19 (a et b) illustre la variation des capacités calorifiques C_p et C_v de LiNbO_3 pur et dopé Cr en fonction de la température à différent pression.

On peut noter sur ces figures que les valeurs de C_p et les valeurs C_v de tous nos composés augmentent rapidement avec la température pour des températures inférieure à 300K sous l'effet des approximations harmoniques du modèle de Debye. C_v et C_p continuent d'augmenter faiblement quand la température augmente d'où l'effet anharmonique sur C_v et C_p est supprimée, et les capacités thermiques sont au voisinage de la limite de Dulong-Petit, qui est une limite commune pour tous les solides à haute température. Les valeurs de C_p et C_v diminuent lentement lorsque la pression continue d'augmenter à température constante pour tous nos composés sauf lorsque la température est égale à zéro où toutes les valeurs de C_p et C_v restent zéro.



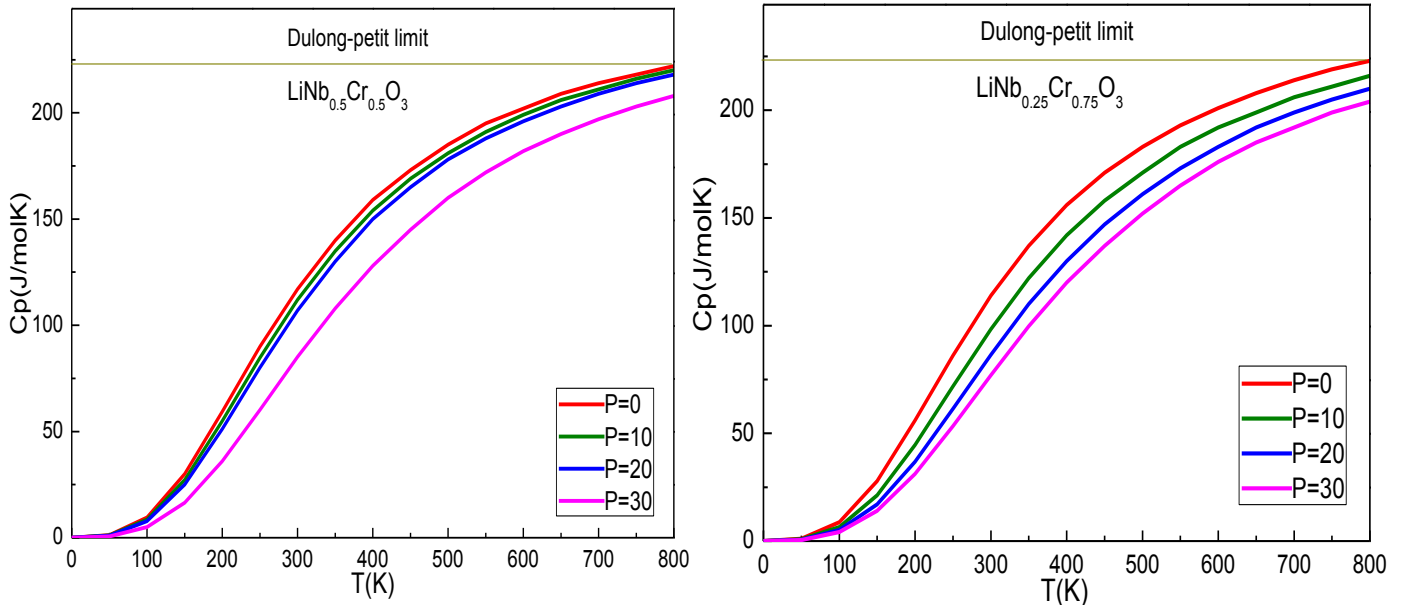


Figure IV- 19: La capacité calorifique à volume constant (a) et la Capacité calorifique à pression constant (b) en fonction de la température a différents pressions.

III. *Résumé*

L'objectif de cette étude est d'étudier théoriquement les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du niobate de lithium (LiNbO_3) dopé avec le métal de transition chrome (Cr) à différentes concentrations de cet élément. Toutes les propriétés des composés $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ sont obtenues à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) avec la théorie de la fonctionnelle de la densité de polarisation de spin (SP-DFT) implémentée dans le package wien2k. Les fonctionnelles d'échange-corrélation sont décrits par l'approximation du gradient généralisée (PBE-GGA) et le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Balaha (TB – mBJ). La stabilité de l'alliage quaternaire $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ dans l'état ferromagnétique est fournie par l'énergie totale libérée de l'optimisation structurale et l'énergie de formation des défauts. Le modèle classique de Heisenberg a été utilisé pour l'estimation de la température de Curie de ces composés. Le matériau étudié présente un comportement ferromagnétique semi-métallique avec la polarisation de spin 100 % du à une l'hybridation entre les orbitales Cr-d et O-p. Le demi-écart métallique (G_{HM}) est le facteur le plus intéressant à calculer pour les applications de spintronique a été déterminé avec succès. De plus, pour évaluer les effets du processus de séparation d'échange, l'énergie de séparation du champ cristallin, les paramètres de séparation d'échange, ΔE_C , ΔE_v et les constantes d'échange $N0\alpha$, $N0\beta$ sont prédits. Enfin, Les propriétés thermodynamiques sont calculées par le modèle de Debye quasi-harmonique implémenté dans

le programme GIBBS, nous avons calculé la variation du coefficient de dilatation thermique, température de debye, le module de compressibilité et les capacités calorifiques en fonction de la température et de la pression avant et après dopage. Les capacités calorifiques augmentent avec la température et il est proche de la limite Dulong-Petit à haute température pour tous nos composés. De plus, le coefficient de dilatation thermique démunie par effet dopage et augmente avec la température et sa tendance à la hausse ralentira à haute température et à haute pression.

Chapitre V :
Dopage par éléments
non magnétiques

Introduction

En raison de ses plusieurs applications technologiques et industrielles, les composés pérovskites est l'objectif de plusieurs intérêt parmi les chercheurs. Les matériaux pérovskites manifestent des propriétés physiques distinctives et exceptionnelles telles que le ferromagnétisme, le transport dépendant du spin, la supraconductivité à haute T_c , la haute thermopuissance, la ferroélectricité, etc. En 1839, Gustav Rose a découvert la structure de la pérovskite. La formule générale pour décrire les structures pérovskites est ABO_3 . Dans une cellule unitaire cubique, les positions (0, 0, 0) sont occupées par l'atome A, la position (1/2, 1/2, 1/2) est occupée par l'atome B et les atomes d'oxygène se trouvent aux positions centrées sur la face, c'est-à-dire (1/2, 1/2, 0) [20]. Les niobates alcalins pérovskites ($ANbO_3$; A = Li, Na, K, Rb), en particulier le $LiNbO_3$ qui est un matériau ferroélectrique à structure en couches [241], qui a suscité un grand intérêt en tant que futur matériau fonctionnel connu grâce à ses excellentes propriétés ferroélectriques, photoréfractives, électro-optique, piézoélectriques et conductrices d'ions [242][243][5][244][245]. Les dommages optiques induits par laser, également connus sous le nom de photoréfraction, ont été observés pour la première fois dans les cristaux de $LiNbO_3$ et $LiTiO_3$ aux Laboratoires de Bell.

En utilisant le calcul de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [98], Inbar et Cohen [15] ont expliqué l'origine de la ferroélectricité dans LN. Kohiki et al. [16] Ont comparé les fonctions théorique de perte d'énergie des électrons aux fonctions expérimentales basées sur les spectres de photoémission de rayons X. D'autres travaux ont été consacrés aux calculs de phonons [246][247]. En termes de propriétés électroniques et optiques, diverses approximations et méthodes associées sont utilisées en DFT. Ainsi, différentes études et recherches ont été menées [19][18][20]. $LiNbO_3$ reste un isolant non magnétique présentant un semi-conducteur à large bande interdite [19][18][20]. Cependant, le rendement solaire de la plupart des semi-conducteurs est trop faible en raison de leur faible absorption lumineuse. Compte tenu de ces lacunes, un nombre important d'efforts sont consacrés à l'amélioration et à l'adaptation des semi-conducteurs conventionnels en termes d'absorption dans le spectre visible. La large bande interdite de $LiNbO_3$ peut être réduite en changeant la composition du matériau, modifiant ainsi les propriétés de la structure électronique. Ainsi, le dopage est l'une des stratégies les plus faciles et les plus efficaces adoptées pour atteindre cet objectif [248][249].

A. Effet du dopage par les chalcogènes sur les propriétés électroniques et optiques du composé pérovskite LiNbO_3

Le LiNbO_3 limite généralement l'absorption optique en raison de la large bande interdite et de la conductivité électrique insuffisante (comportement semi-conducteur) [19]. Sur cette base, plusieurs études expérimentales et théoriques ont été réalisées pour améliorer l'absorption dans le spectre visible, notamment Masaru et al.[250] ont étudié la densité de courant photovoltaïque et la photoconductivité de cristaux de LiNbO_3 quasi stœchiométriques dopés au Sc en mesurant le photocourant. La densité de courant photovoltaïque a diminué avec une augmentation de concentration de Sc, tandis que la photoconductivité a augmenté avec la concentration. Meizhi et al.[251] ont étudiés les solitons photovoltaïques brillants unidimensionnels théoriquement et expérimentalement dans le cristal $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ en utilisant l'éclairage de fond.

Cependant, à notre connaissance, jusqu'à présent, aucune étude DFT n'a été réalisée pour l'application des effets photovoltaïques dans le LiNbO_3 dopé. L'idée principale de la présente simulation est axée sur l'amélioration de l'absorption et de la conductivité optique de LiNbO_3 à haute température pour les applications photovoltaïques en lumière visible en étudiant l'effet de différentes concentrations de LiNbO_3 dopé aux chalcogènes sur les propriétés structurales, optiques et électroniques.

I. Détails de calculs

Le calcul ab-initio a été réalisé sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [13] implémentée dans le logiciel WIEN2K [252] et en utilisant les équations de Kohn-Sham dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) avec l'approximation du gradient généralisée (GGA) tel que paramétré par Perdew et al.[115]. Avec cette approche, les calculs sont effectués avec une efficacité améliorée [253], qui inclut les composantes du gradient de second ordre. Le calcul statique est effectué à l'aide de 500 k-points dans l'espace réciproque. Le produit du module maximal du vecteur réciproque (K_{max}) et du plus petit de tous les rayons de sphère atomique (R_{min}) est supposé être 7 ($R_{\text{min}} \times K_{\text{max}} = 7$). Le critère auto-cohérent de l'énergie totale est choisi avec une précision de 10^{-6} Ry, tandis que la force de convergence est égal à 1 mRy/au, également une valeur de -12,0 Ry est utilisée comme coupure d'énergie. Les autres paramètres d'entrée

du logiciel sont sélectionnées comme $l_{\max} = 10$ et $G_{\max} = 12$, où l_{\max} est la valeur maximale du vecteur de moment cinétique et G_{\max} est la densité de charge développée par Fourier. Les configurations électroniques considérées sont $2s^1$ pour Li, $4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$ pour Nb, $2s^2 2p^4$ pour O, $3s^2 3p^4$ pour S, $3d^{10} 4s^2 4p^4$ pour Se, et $4d^{10} 5s^2 5p^4$ pour Te. Les valeurs des (R_{MT}) sont choisies pour ne pas se chevaucher comme suit : 1.75, 1.86, 1.68, 1.64, 1.77 et 1.82 unités atomiques (u.a) pour chaque élément Li, Nb, O, S, Se et Te, respectivement.

II. *Résultats et discussions*

1. *Propriétés structurelles*

Le niobate de lithium cristallise dans une structure trigonale de symétrie hexagonale. La phase ferroélectrique avec le groupe spatial (R3c-no.161) existe à température ambiante. Au-dessus de la température 1480K, cette phase se transforme en phase paraélectrique ($R\bar{3}c$) [254][255]. A température ambiante, LiNbO_3 est un monocristal non centrosymétrique.

Dans cette étude, la pérovskite niobate de lithium a été dopée avec des éléments du groupe d'oxygène (chalcogènes); tandis que les atomes d'oxygène sont remplacés par les chalcogènes (S, Se et Te) à différentes concentrations 2.77 %, 5.55 %, 8.33 % et 11.11 %. La cellule unitaire du LiNbO_3 pur constituée de 30 atomes (6 atomes de Li, 6 atomes de Nb et 18 atomes de O) a été utilisée dans l'optimisation géométrique. La considération de l'approche supercellulaire est très importante pour surmonter l'effet de frontières [256][257]. Pour étudier la substitution fractionnaire des chalcogènes, il est nécessaire de considérer une cellule plus grande que l'unité de base avec la même structure électronique que le composé de départ. Ainsi, 60 atomes (12 atomes Li, 12 atomes Nb et 36 atomes O) pour la supercellule $1*1*2$ est utilisés pour étudié les propriétés optiques et électroniques des chalcogènes (S, Se et Te) dopés en LiNbO_3 , avec les concentrations 2.77 %, 5.55 %, 8.33 % et 11.11 % (Figure V-1).

Après une optimisation de la géométrie, l'ajustement de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [258][209] aboutit à des paramètres de réseau optimisés de LiNbO_3 pur par l'approximation GGA-PBE sont : $a = b = 5.198 \text{ \AA}$ et $c = 13.791 \text{ \AA}$, ce qui est en accord avec les résultats des mesures expérimentales et théoriques précédentes ($a_{th} = b_{th} = 5.221 \text{ \AA}$ et $c_{th} = 14.094 \text{ \AA}$) [164] et ($a_{exp} = b_{exp} = 5.148 \text{ \AA}$ et $c_{exp} = 13.863 \text{ \AA}$) [27], confirmant l'exactitude de la simulation actuelle. Plus intéressant, toutes les propriétés traitées dans ce travail (propriétés électroniques et optiques) sont calculées après la relaxation complète de la structure, y compris les constantes de réseau, les positions atomiques et les énergies totales libres des

supercellules en présence et en l'absence d'impureté, ce qui est bénéfique pour la stabilité de la structure étudiée.

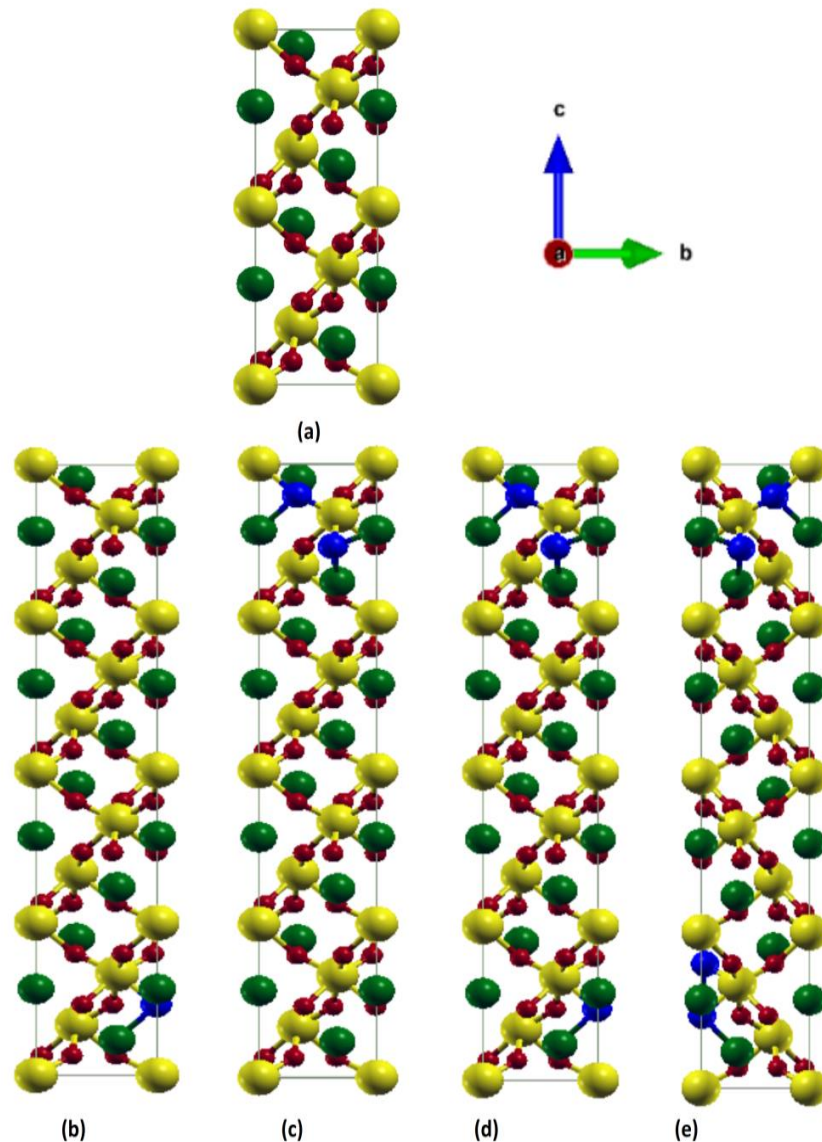


Figure V- 1: Les structures du LiNbO₃ pur et dopé et les positions des impuretés X = S, Se et Te à différentes concentrations. (a) 0 % par la cellule unitaire pure, (b) 2.77%, (c) 5.55 %, (d) 8.33 %, (e) 11.11 % par la supercellule 1*1*2 pour LiNbO₃-X respectivement. Les sphères vertes, jaunes, rouges et bleues représentent respectivement les atomes Li, Nb, O et X.

Pour évaluer la faisabilité de la synthèse et discuter la stabilité relative des systèmes étudiés, l'énergie de formation pour tous les composés est calculées selon l'expression suivante [173][174]:

$$E_{formation}^{LiNbO_3} = \frac{1}{a+b+c+d} \left[E_{total}^{LiNbO_3-xXx} - (aE_{solide}^{Li} + bE_{solide}^{Nb} + cE_{solide}^O + dE_{solide}^X) \right] \quad (V-1)$$

Où a, b, c, et d sont les nombres des atomes Li, Nb, O et X dans la cellule unitaire, respectivement. $E_{total}^{LiNbO_3}$, E_{solide}^{Li} , E_{solide}^{Nb} , E_{solide}^O et E_{solide}^X sont les énergies totales calculées des composés $LiNbO_3$, Li, Nb, O et des chalcogènes (S, Se, Te), respectivement.

L'énergie de formation de chaque structure dopée est rassemblée sur le tableau V-1. Ces résultats trouvés révèlent que les énergies de formation des structures dopées augmentent avec la concentration du dopage. De toute évidence, la structure la plus stable à une faible énergie de formation. Le résultat calculé de $E_f(LiNbO_3)$ est -4.4008 eV. Alors que la stabilité est affaiblie par les modifications électroniques après dopage. En effet, l'augmentation progressive de la concentration de l'impureté, est traduite par une diminution de la stabilité du système. Cependant, nous pouvons observer que le calcul des énergies de formation quelle que soit la concentration des chalcogènes à des valeurs négatives. Ce qui signifie l'existence d'une stabilité thermodynamique, et que les alliages quaternaires $LiNbO_3X$ sont énergétiquement favorable et peuvent être commodément préparé dans l'expérience. Les résultats obtenus peuvent fournir des orientations pour la recherche expérimentale.

Tableau V- 1 : Energie de formation pour le $LiNbO_3$ pur et dopé au chalcogènes

Concentration (%)	2.77	5.55	8.33	11.11
	Energie de Formation (eV)			
$LiNbO_3$	-4.4008			
$LiNbO_{1-x}Te_x$	-3.963	-3.528	-3.096	-2.660
$LiNbO_{1-x}Se_x$	-4.145	-3.903	-3.662	-3.420
$LiNbO_{1-x}S_x$	-4.222	-4.049	-3.875	-3.702

2. Propriétés électroniques

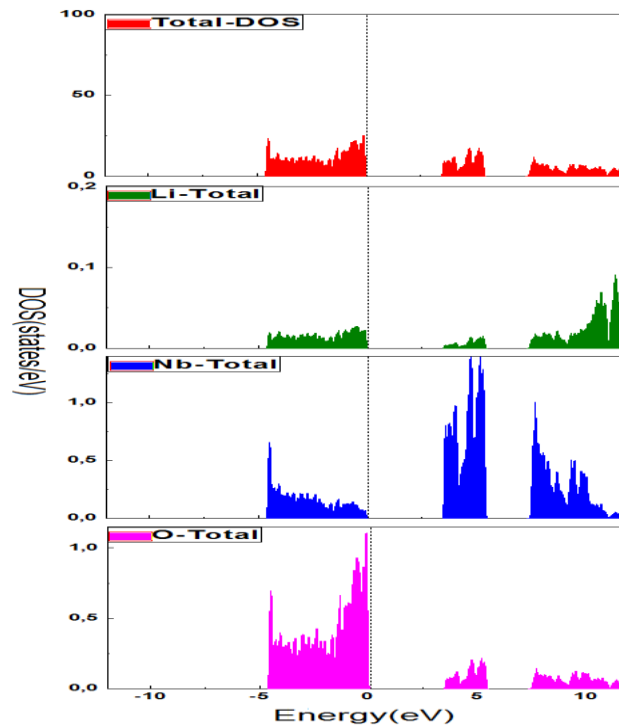
Les densités totales (TDOS) et partielles (PDOS) des états sont calculées dans l'état d'équilibre par l'approche GGA-PBE. Les résultats sont projetés entre -12 eV et 12 eV et présentés sur la figure V-2. Le niveau de Fermi est pris à une énergie égal 0 eV.

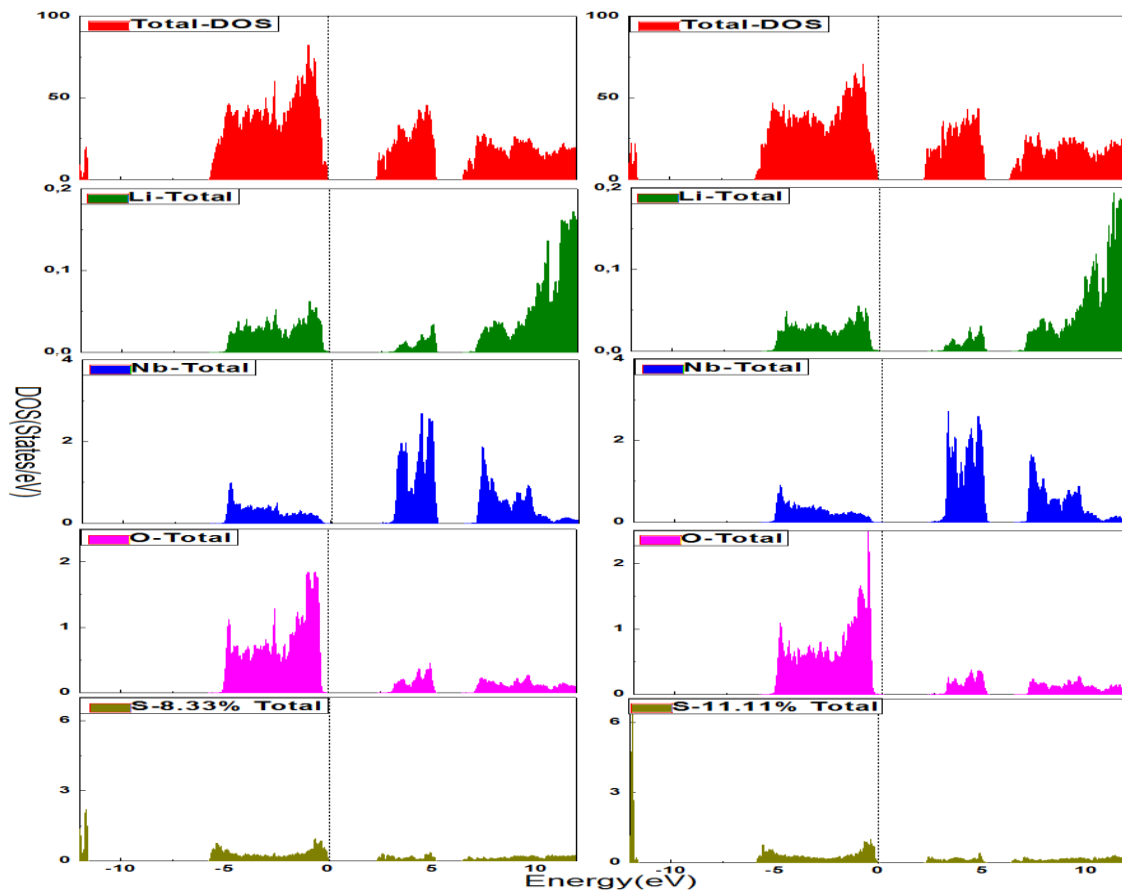
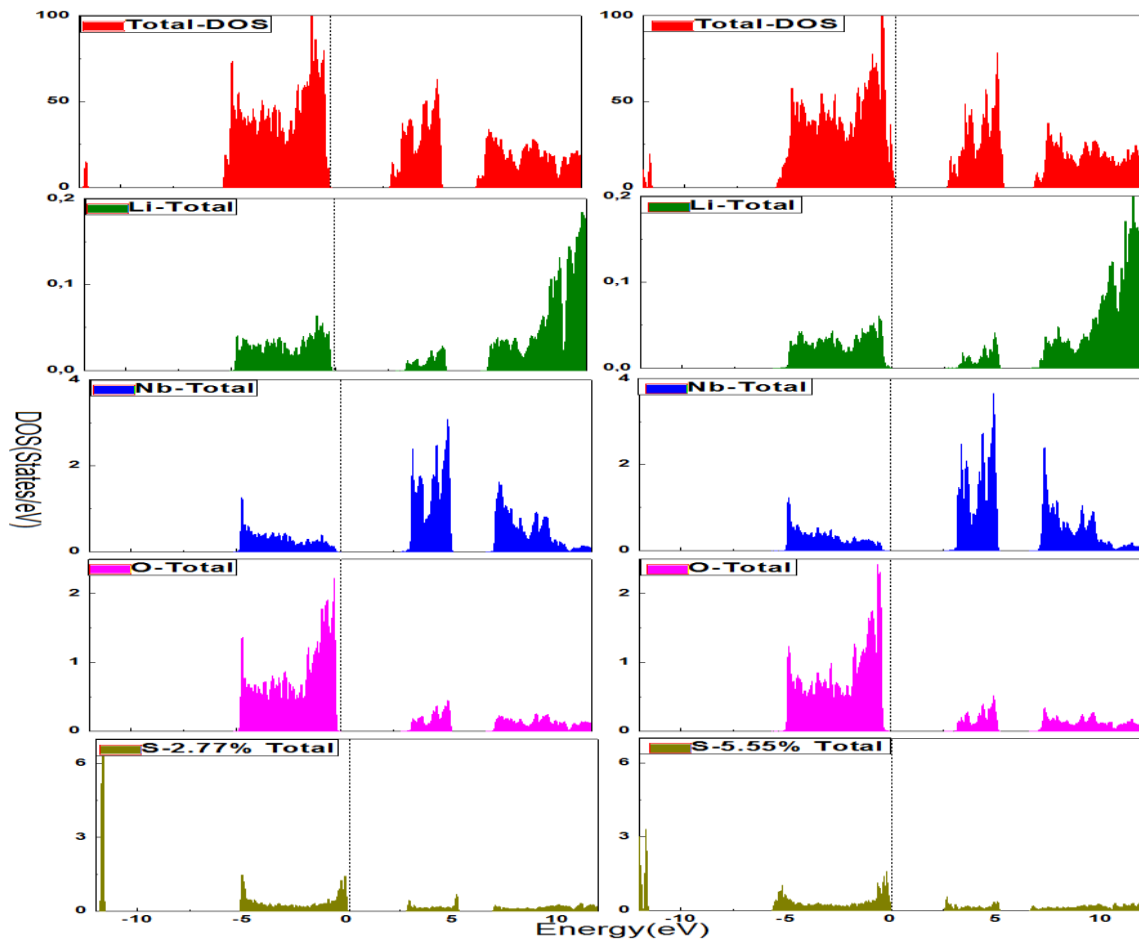
Pour obtenir la bande interdite précise de ce composé, l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE) et l'approximation de Becke et Johnson modifiée (GGA-mBJ) ont été utilisées. Le tableau V-2 montre l'étroite concordance entre la simulation actuelle et les résultats antérieurs mesurés [213][259] et prédits [205][158][206].

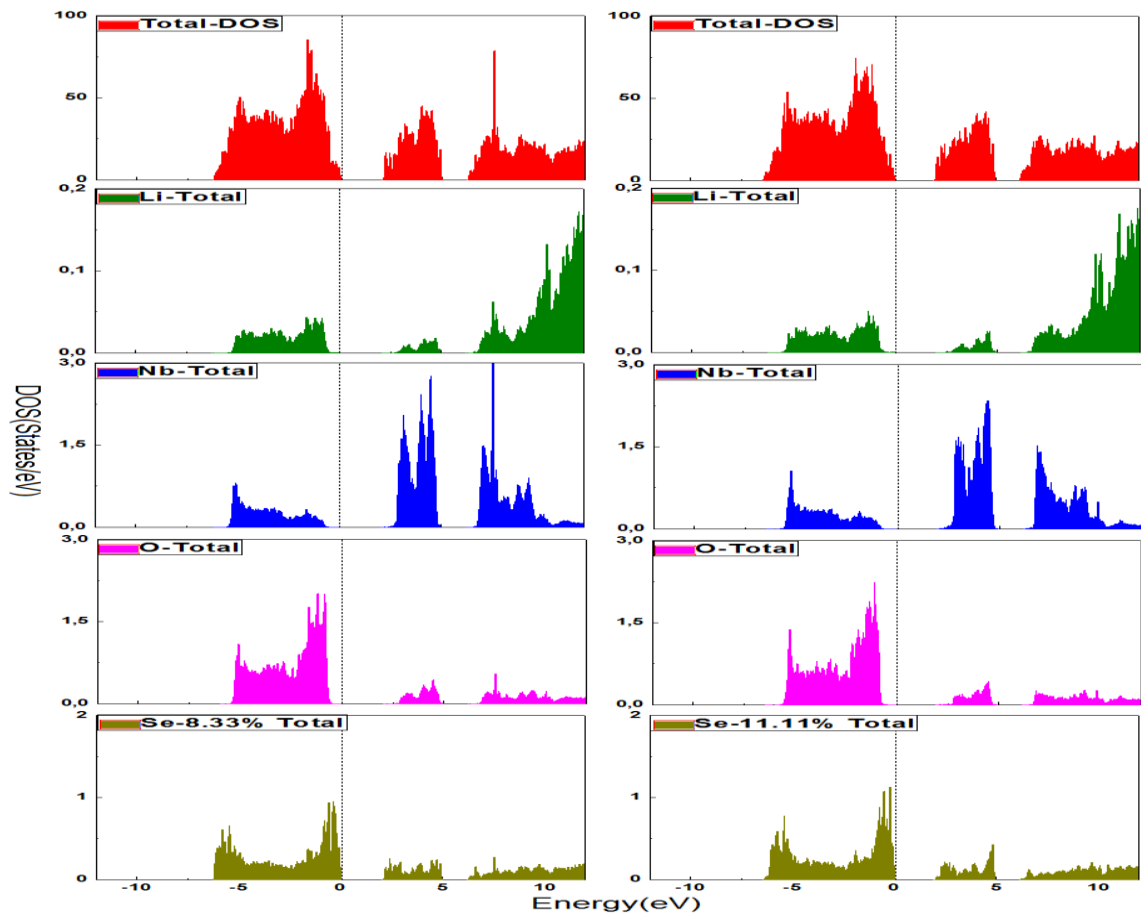
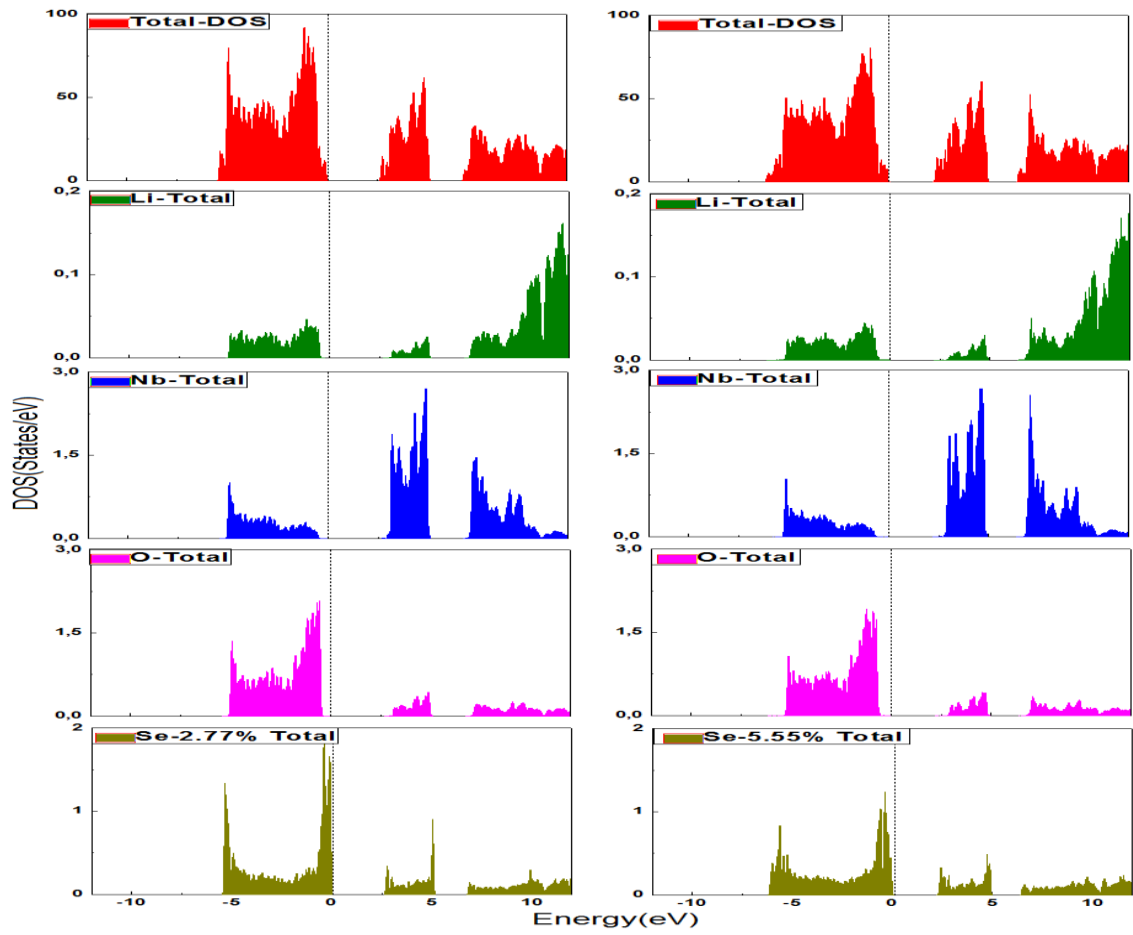
Tableau V- 2 : Bande interdite pour le LiNbO₃ pur par rapport aux études expérimentales et autres études théoriques.

	Travail présent	Autres théoriques	Etude expérimentales
Eg(eV)	GGA:3.544 mBJ:4.245	3.500[205] 3.610[158] 3.520[206]	3.800–3.600[213] 3.780[259]

Selon la figure V-2, LiNbO₃ est un semi-conducteur avec une large énergie interdite; Ou le maximum de la bande de valence (MBV) est principalement composé d'orbitales O-2p avec un mélange d'orbitales Nb-3d. De plus, la bande de conduction inférieure (BCi) est composée principalement des états Nb-3d avec un léger mélange d'orbitales O-2p et une petite contribution d'orbitales Li-2s. Ce qui est en bon accord avec les travaux récents [20][19][260].







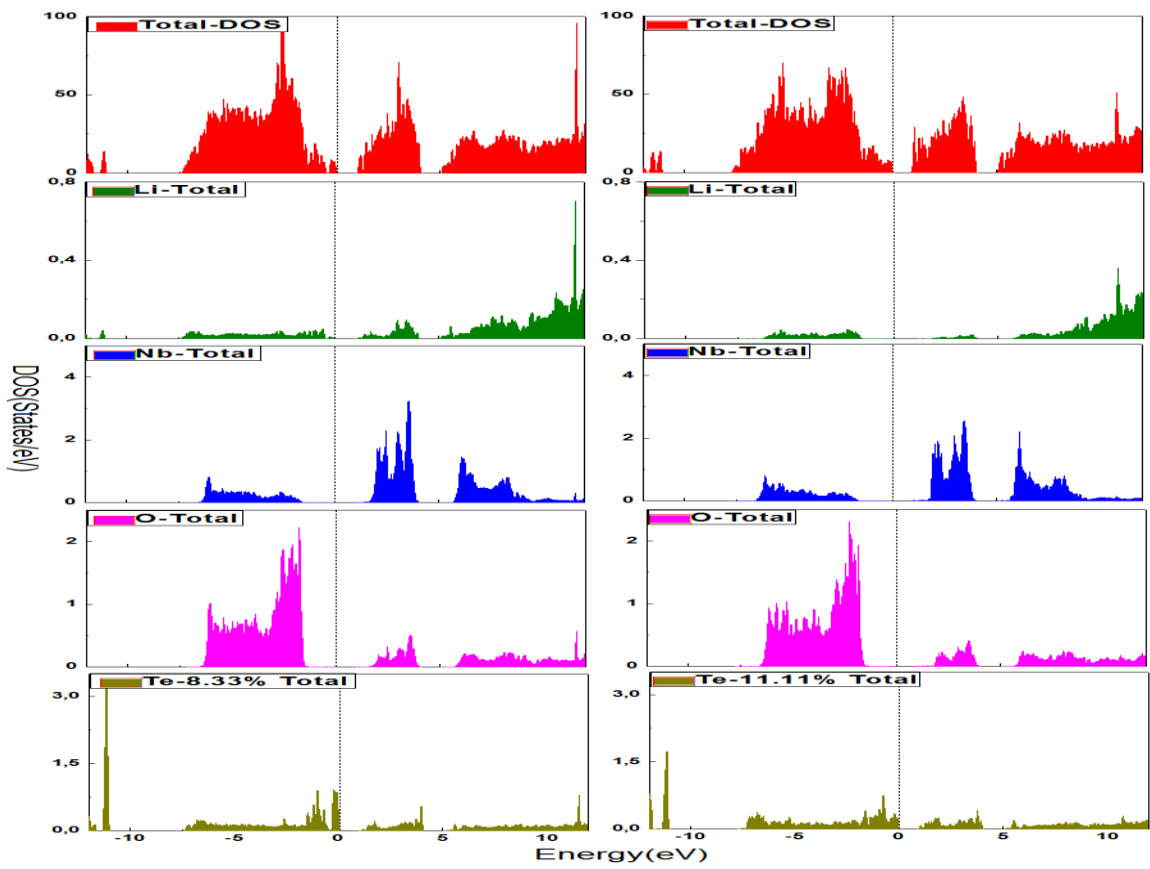
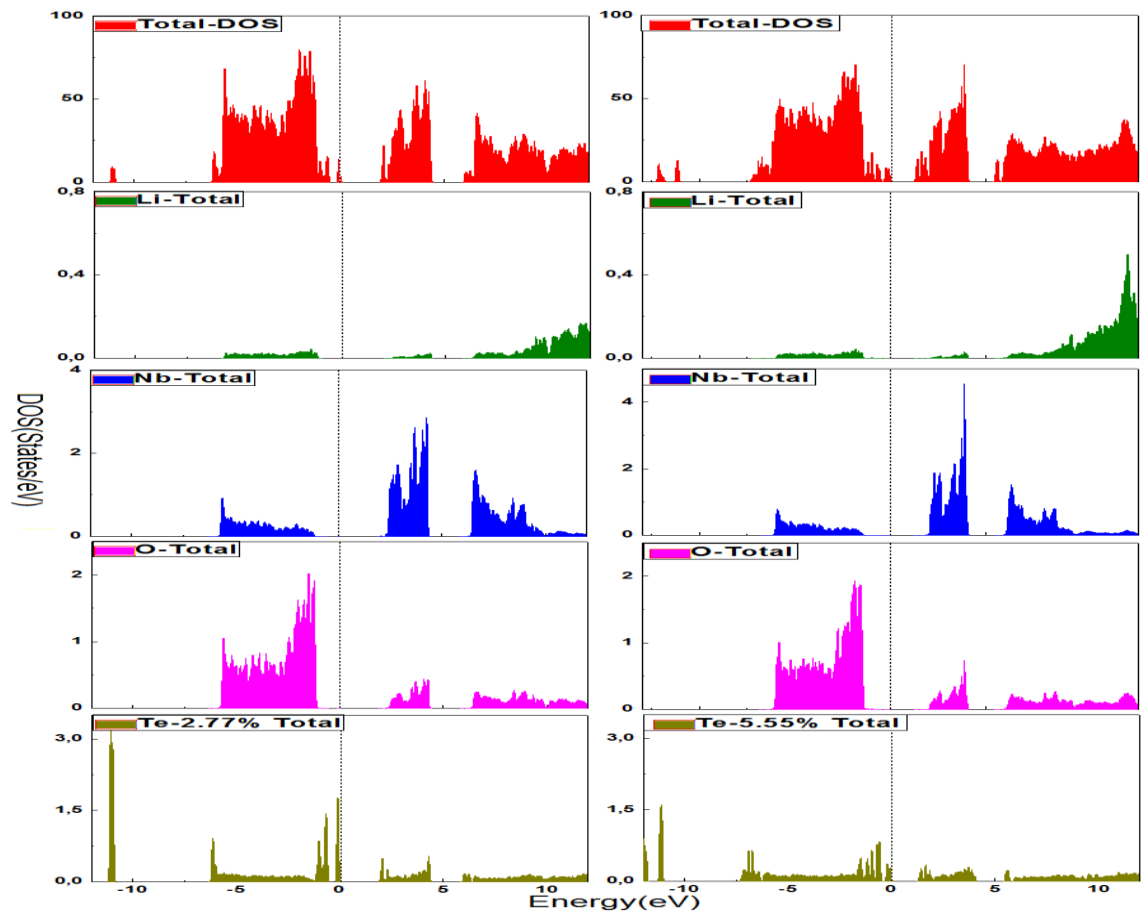


Figure V- 2: Densités totales et partielles d'états pour LiNbO_3 pur et dopé .

L'effet de LiNbO_3 dopé par des éléments du groupe d'oxygène ($X = \text{Se}, \text{Te}$ et S) avec différentes concentrations est également illustré sur la figure V-2. Afin de comprendre la composition élémentaire exacte à différents endroits du PDOS, la contribution élémentaire avant et après le dopage des chalcogènes pour la concentration de 11.11 % est présentée dans la figure V-3.

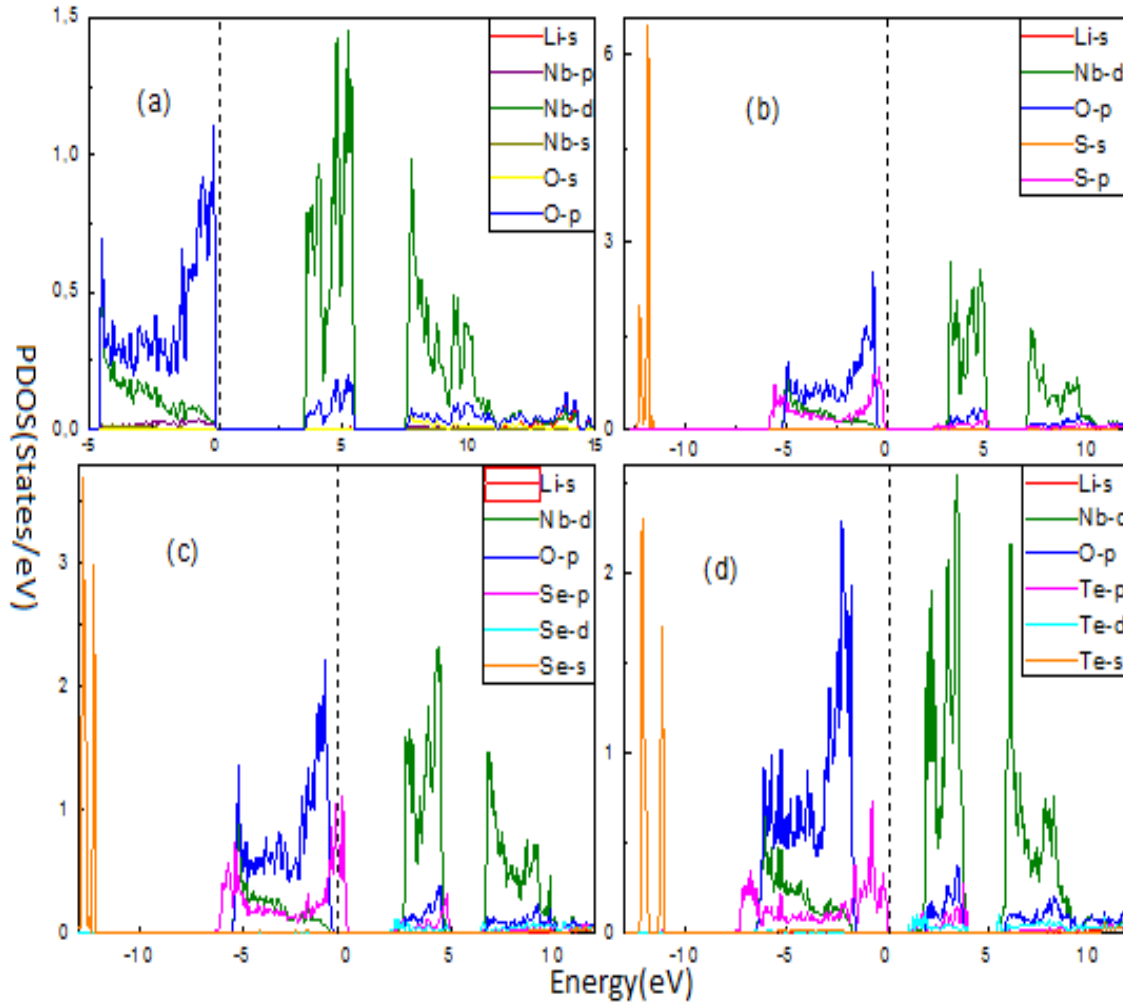


Figure V- 3: Densité partielle élémentaire d'états pour (a) LiNbO_3 (b) $\text{LiNbO}_{3-0.11}\text{S}_{0.11}$ (c) $\text{LiNbO}_{3-0.11}\text{Se}_{0.11}$ (d) $\text{LiNbO}_{3-0.11}\text{Te}_{0.11}$.

A partir de la figure V-2 et la figure V-3, de nouveaux états sont apparus dans les bandes de conduction et de valence après dopage. La nature globale des densités d'état de LiNbO_3 est alors modifiée. La BV supérieur est principalement composé d'orbitales X-s, avec des orbitales 3s, 4s et 5s respectivement pour S, Se et Te. De plus, les maxima de la BV (MBV) au-dessus du niveau de Fermi sont composés d'une faible contribution de Nb-3d et d'un fort mélange des états O-2p et X-p pour toutes les concentrations, avec des orbitales 3p, 4p et 5p pour respectivement S, Se et Te. De plus, lorsque les sites O sont remplacés par des

chalcogènes, le DOS illustre qu'avec l'augmentation de la concentration de chalcogènes, le CB inférieur est principalement constitué de Nb-3d avec une légère contribution d'O-2p et X-d, avec des orbitales 3d et 5d respectivement pour Se et Te. D'autre part, les minima de la BC (MBC) sont principalement composés d'orbitales Nb-3d avec un léger mélange d'orbitales O-2p et X-p; de plus on remarque une dominance de Li-2s dans la dernière bande de conduction. Indiquant que le dopage avec des éléments du groupe d'oxygène à une influence notable sur le MBV et le MBC de LiNbO₃.

Le PDOS élémentaire pour Nb montre que la contribution principale en BC en cas de système pur vient des états d tandis que le dopage joue son rôle important pour améliorer la contribution du d-Nb. L'oxygène ne contribue pas significativement dans la BC mais la netteté des états O-p augmente par dopage dans les maxima de la BV. Les états p-O et d-Nb sont décalés vers des énergies plus basses après dopage. Ainsi, les états p-X et d-X (pour Se et Te) des dopants émergent près des bandes de conduction inférieure, cela est la raison principale de la réduction de l'énergie de gap. Dans la BV supérieur, les états s-X émergent de manière significative et modifient la structure de bande de LiNbO₃ montrant ainsi une contribution claire des éléments dopés (pour plus de détails, voir les réf.[261][262][263]).

Lorsque l'oxygène est remplacé par un atome d'impureté, l'écart électronique diminue à un degré différent selon la concentration et le type de dopant tout en préservant le comportement semi-conducteur, comme indiqué dans le tableau V-3.

Tableau V- 3 : La bande interdite calculée Eg (eV) pour différentes concentrations de LiNbO₃ dopé.

Concentration (%)	2.77	5.55	8.33	11.11
LiNbO _{1-x} Te _x	1.952	1.291	1.061	0.921
LiNbO _{1-x} Se _x	2.691	2.299	2.119	1.996
LiNbO _{1-x} S _x	2.884	2.584	2.373	2.312

La bande interdite diminue en augmentons la concentration en chalcogènes en raison de l'amélioration de la mobilité des porteurs de charge, en particulier pour les substitutions Te et Se. Il est réduit de 3.544 eV à 1.952 eV, 1.291 eV et 1.061 eV, respectivement, pour 2.77%, 5.55% et 8.33% dopé Te, respectivement, confirmant que le dopage Tellure a une meilleure

performance que le sélénium et le soufre pour les panneaux photovoltaïques. Ainsi, dans la section suivante, les effets de différentes concentrations de LiNbO_3 dopé aux chalcogènes sur les propriétés optiques sont étudiés (Figures V-4-5-6 et 7).

3. Propriétés optiques

Dans la dernière partie, l'étude des propriétés optiques est réalisée à l'aide de l'approximation GGA-PBE grâce à son succès dans la détermination de la bande interdite optique avec une précision appréciable. Les propriétés optiques de tous les composés peuvent être découlé de la fonction diélectrique complexe[176]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{V- 2})$$

Il décrit la réponse optique du milieu à toutes les énergies de photons $E = \hbar\omega$.

La partie réelle de la fonction diélectrique découle de la relation de Kramers-Kronig[176]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\alpha) \alpha d\alpha}{\alpha^2 - \omega^2} \quad (\text{V- 3})$$

Où P implique la valeur principale de l'intégrale.

La partie imaginaire, $\varepsilon_2(\omega)$, dans la limite des grandes longueurs d'onde, est obtenu à partir du calcul des structures électroniques[264]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \quad (\text{V- 4})$$

$M_{cv}(k)$: Les éléments de moment de transition.

Le coefficient d'absorption est obtenu avec l'expression suivante [264]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{(\varepsilon_1(\omega))^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{V- 5})$$

La conductivité optique est donnée par [264]:

$$\text{Re } \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) \quad (\text{V- 6})$$

Le calcul de la réflectivité permet de comprendre facilement le statut et le comportement de la transparence, en fonction de la réflectivité que l'on peut tirer de la transmittance. La réflectivité $R(\omega)$ découle de la formule de Fresnel [264]:

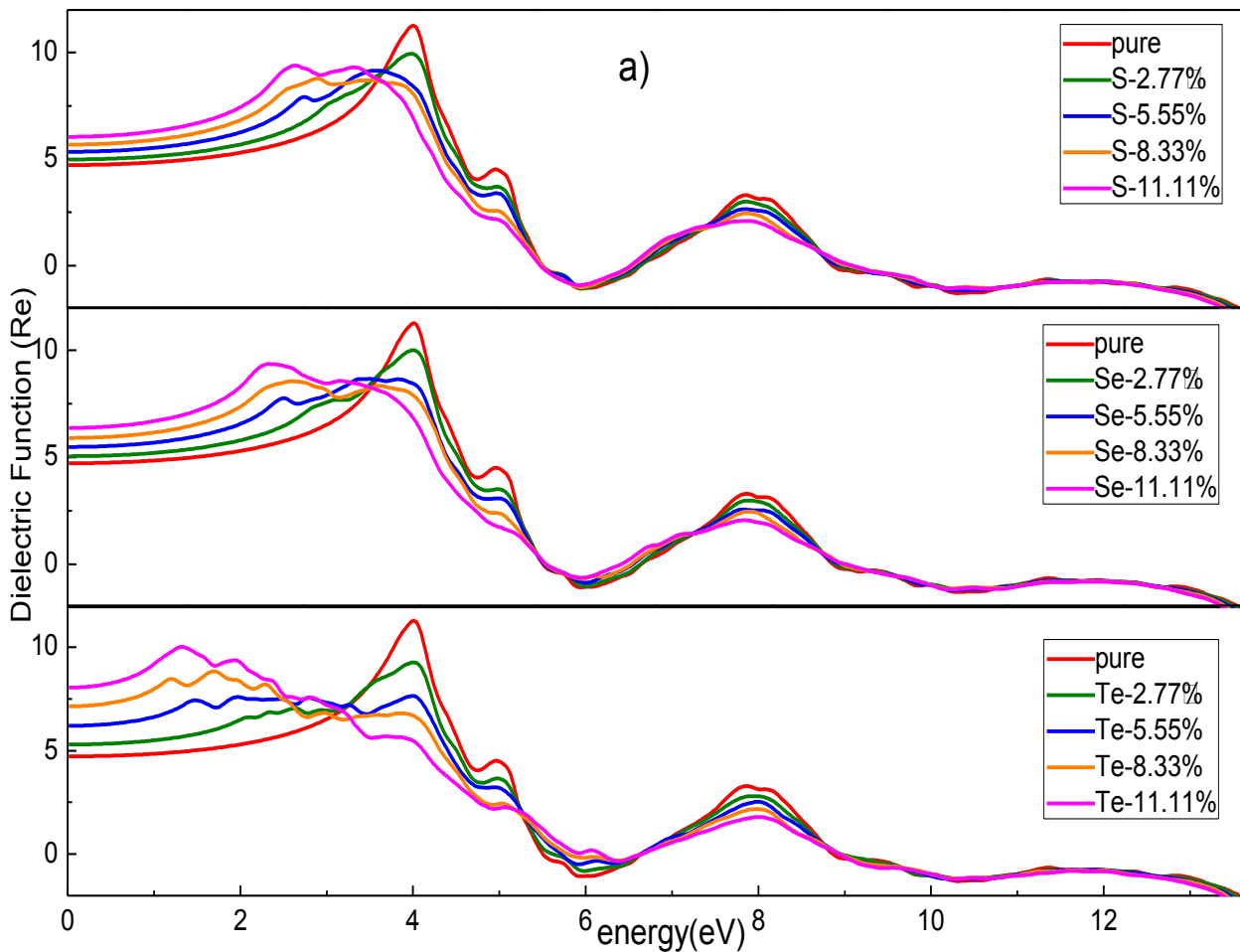
$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{V- 7})$$

L'indice de réfraction est également recommandée pour calculer l'énergie en fonction de la longueur d'onde, elle donne comment le matériau peut se comporter et se canaliser. Pour confirmer les résultats trouvés par l'absorption optique et la transmittance, l'indice de réfraction est donné comme suit $n(\omega)$ [176]:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (\text{V- 8})$$

Dans cette section, une étude de l'effet du dopage des chalcogènes sur les propriétés optiques de LiNbO_3 est illustrée, telles que la conductivité et l'absorption optique. En raison de la symétrie hexagonale, les propriétés optiques sont différentes pour les directions xx et zz mais ils sont presque similaires ; l'étude ne s'est intéressée à ce qui suit que à la direction xx.

Il est bien connu que la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ est étroitement liée à la structure de bande électronique et présente l'absorption lumineuse dans le matériau [265]. Cependant, la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ fait référence à la dispersion des photons incidents par les cristaux [266] et renseigne sur la polarisation [267]. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ calculée pour la fonction diélectrique sont présentées dans la plage de 0 à 12.5 eV respectivement sur la figure V-4(a) et la figure V-4(b). Les constantes diélectriques statiques calculées $\varepsilon_1(\omega)$ sont égaux à 5.254 eV, 6.721 eV, 6.926 eV et 8.531 eV pour LiNbO_3 pur, $\text{LiNbO}_{3-0.11}\text{S}_{0.11}$, $\text{LiNbO}_{3-0.11}\text{Se}_{0.11}$ et $\text{LiNbO}_{3-0.11}\text{Te}_{0.11}$ respectivement (Figure V-4(a)). Comme le montrent les résultats, $\varepsilon_1(\omega)$ atteint un maximum à 3.918 eV pour LiNbO_3 non dopé. Avec la substitution de S, Se et Te : 11.11 %, $\varepsilon_1(\omega)$ atteint un maximum en dessous de 3 eV. Puis toutes les courbes décroissent et deviennent négatives et atteignent un minimum autour de 5.689 eV.



La figure V-4(b) montre une bonne correspondance entre la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et les pics d'absorption. Pour le LiNbO_3 pur, la fonction diélectrique augmente fortement après 3.112 eV, donnant le bord d'absorption. Cette valeur de seuil provient principalement de la transition électronique entre les maxima des bandes de valence et les minima des bandes de conduction. Habituellement, il s'agit de l'énergie de gap électronique, qui correspond aux densités totales du matériau pur (figure V-2). Le front d'absorption optique est décalé vers une énergie plus basses après le dopage (2.298 eV, 1.982 eV et 0.911 eV pour S, Se et Te dopé LiNbO_3 à 11.11 % respectivement).

Ce résultat indique qu'il y a une réduction de la bande interdite, en bon accord avec les résultats déjà trouvés dans les propriétés électroniques (tableau V-3). Les principaux pics de LiNbO_3 pur et dopé se situent entre [2 eV- 6 eV], correspondant à un pic d'absorption significatif (voir Refs [268][265]). A noter que le maximum de $\varepsilon_2(\omega)$ est atteint vers 5 eV pour le dopage des impuretés.

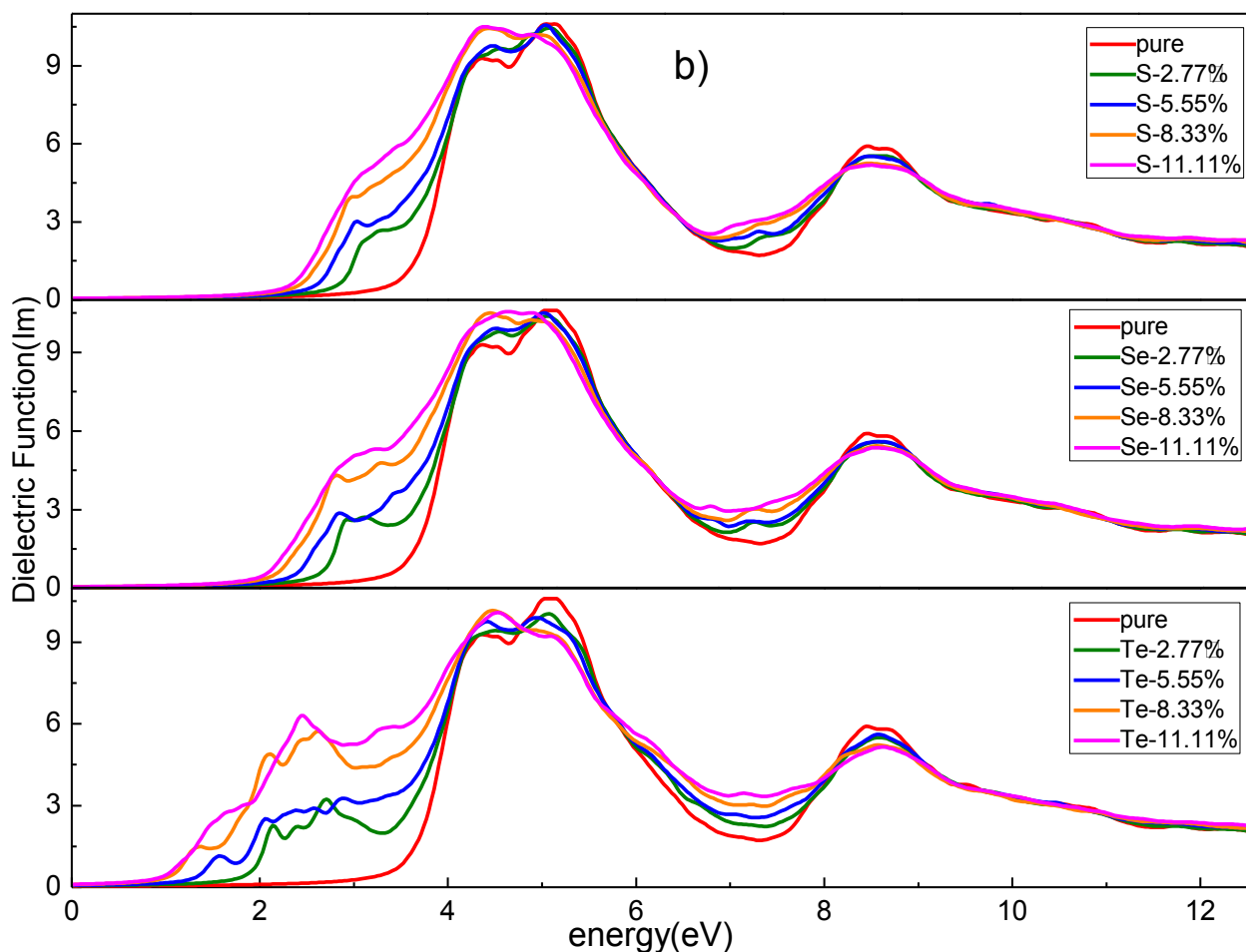


Figure V- 4 : (a) La partie réelle et (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour le LiNbO_3X pur et dopé avec $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ et Te .

Le coefficient d'absorption inter-bande d'un composé décrit l'énergie absorbée par ce composé. Il mesure la pénétration de la lumière pour des longueurs d'ondes donné ou une énergie spécifique dans le matériau avant qu'elle ne soit absorbée [269]. La figureV-6 représente les spectres d'absorption optique en fonction de la longueur d'onde (λ) dans la région 200–900 nm, étudiés par l'approximation GGA-PBE. Les résultats trouvés suggèrent que l'allure de la courbe d'absorption optique dépend fortement de la concentration du dopant introduit. La capacité d'absorption optique est bien améliorée pour les chalcogènes dopés LiNbO_3 par rapport au composé non dopé dans la lumière visible (380 ~ 790 nm). On voit évidemment que le LiNbO_3 pur a un large coefficient d'absorption dans l'UV (ultraviolet) et qu'il atteint son pic maximum vers 120 cm^{-1} à 250 nm et décroît rapidement jusqu'à s'abroger dans les zones visibles et IR (infrarouge) pour tous les composés. Par conséquent, de telles plages peuvent être considérées comme transparentes. Le comportement d'absorption du

composé pur est partiellement transparent dans la région visible conformément aux études précédentes [20][19]. En revanche, le bord d'absorption s'étend dans le domaine de la lumière visible lorsque LiNbO_3 est dopé avec des éléments chalcogènes. A 2.77 %, 5.55 % et 8.33 %, une intensité d'absorption moyenne dans la région entre $\lambda = 390$ nm et $\lambda = 600$ nm (région visible) pour S et Se dopés, et entre $\lambda = 390$ nm et $\lambda = 900$ nm (région visible et proche IR) pour Te dopé ont été observées ; tandis qu'une absorption généralisée apparaît à 11.11 %. Il fournit la preuve que les gammes d'activités de LiNbO_3 après dopage sont devenues significatives dans la région visible. Ces améliorations de l'absorption dans le spectre visible sont dues à la réduction de l'énergie de la bande interdite, ce qui est en bon accord avec les résultats trouvés dans les figures V-2 et 3.

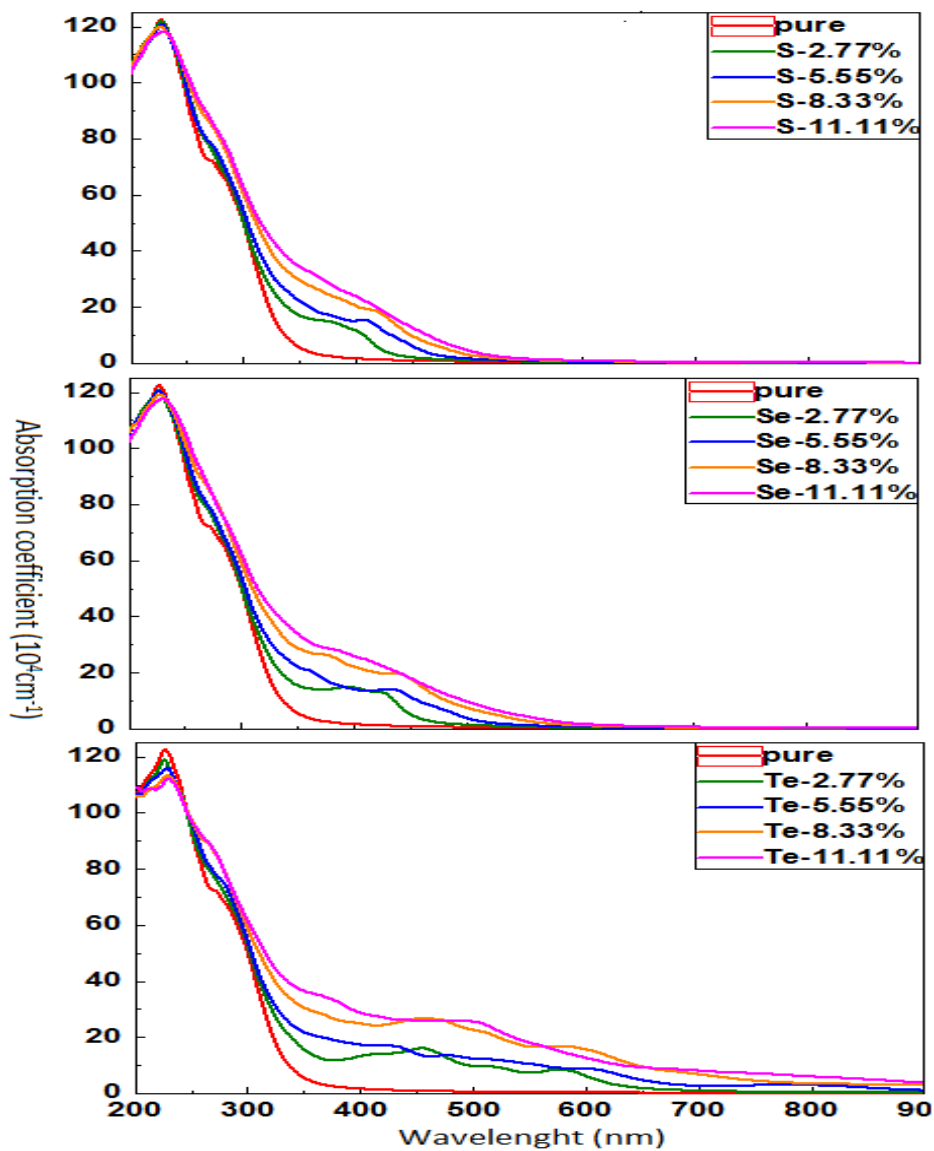


Figure V- 5 : Coefficient d'absorption pour le LiNbO_3X pur et dopé avec X = S, Se et Te.

D'autre part, les spectres d'absorption se déplacent vers les plus longues longueurs d'onde en raison des différentes transitions optiques directes autorisées des états remplis à des états vides, et en raison d'une grande concentration de porteurs avec une mobilité modérément grande dans le LiNbO_3 dopé aux chalcogènes. Cela se produit par une concentration croissante de chalcogènes [270]. De plus, la capacité d'absorption optique est liée directement à l' E_g . Par conséquent, le principal facteur d'une bonne performance dans l'absorption optique de la région visible est dû à des énergies de photon qui sont extrêmement supérieures à la bande interdite ($h\nu > E_g$), ce qui rend les photons largement absorbés. Les résultats trouvés suggèrent que la bande interdite du LiNbO_3 pur est significativement réduite par l'augmentation de la concentration en chalcogènes (en accord avec le tableau V-3). Cela pourrait expliquer le changement observé dans les fortes baisses. De plus, le $\text{LiNbO}_{3-0.11}\text{Te}_{0.11}$ a la meilleure absorption optique dans le domaine visible. En fait, l'absorbance du $\text{LiNbO}_{3-x}\text{Te}_x$ est plus élevée que celle du $\text{LiNbO}_{3-x}\text{Se}_x$ et du $\text{LiNbO}_{3-x}\text{S}_x$ dans le visible. Ce qui est remarquable pour les dispositifs photovoltaïques.

Parmi les propriétés importantes pour les applications photovoltaïques, la réflectivité et sa capacité de réflexion d'une surface d'échantillon au flux de rayonnement incident. La figure V-6 montre que la réflectivité $R(\omega)$ diminue quand la longueur d'onde augmente, ainsi la valeur la plus élevée de réflectivité pour le LiNbO_3 massif est de 0.424 obtenue dans l'ultraviolet à 226.772 nm, soit la même valeur obtenue pour 2.77 % de S, 0.420 obtenu en ultraviolet à 225.719 nm pour 2.77% et 5.55% de Se et 0.412 obtenu dans la région UV à 225.569 nm pour 2.77% de Te. La réflectivité diminue en fonction de λ . Cependant, il s'agit toujours d'un coefficient très faible par rapport à l'absorption élevée constatée pour tous les composés.

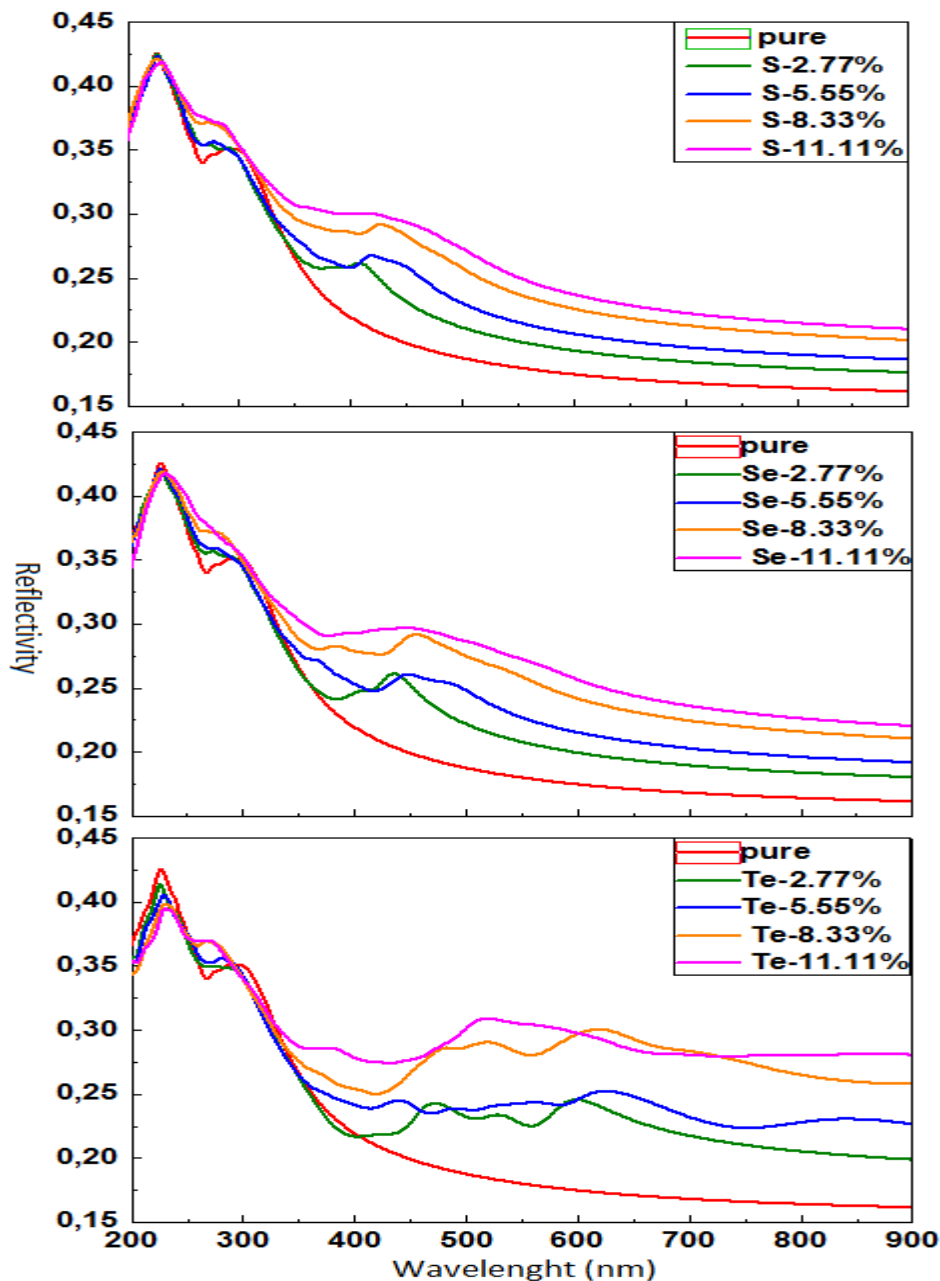


Figure V- 6 : Réflectivité pour le LiNbO_3X pur et dopé avec $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ et Te .

De plus, la conductivité optique est l'un des paramètres optiques importants ; c'est la mesure du degré de transport d'électrons dans un milieu. La conductivité optique pour tous les composés étudiés est illustrée dans la figure V-7. A savoir, la conductivité optique est strictement liée aux spectres d'absorption [176]. Pour le composé pur, il est bien à noter que la conductivité s'annule dans le visible. Alors qu'elle augmente progressivement après dopage jusqu'à l'apparition de points critiques liés aux transitions optiques. Le LiNbO_3 pur a une conductivité optique élevée à une longueur d'onde inférieure à 250 nm. En revanche, le front de conductivité optique se décale progressivement vers les supérieures longueurs d'onde à 250 nm lorsque la concentration en chalcogènes est augmentée, notamment pour Te à 11.11 %.

Ceci confirme les résultats trouvés dans les propriétés électroniques. Par conséquent, le dopage Te serait le meilleur candidat par rapport au dopage Se et S pour une application dans les cellules solaires.

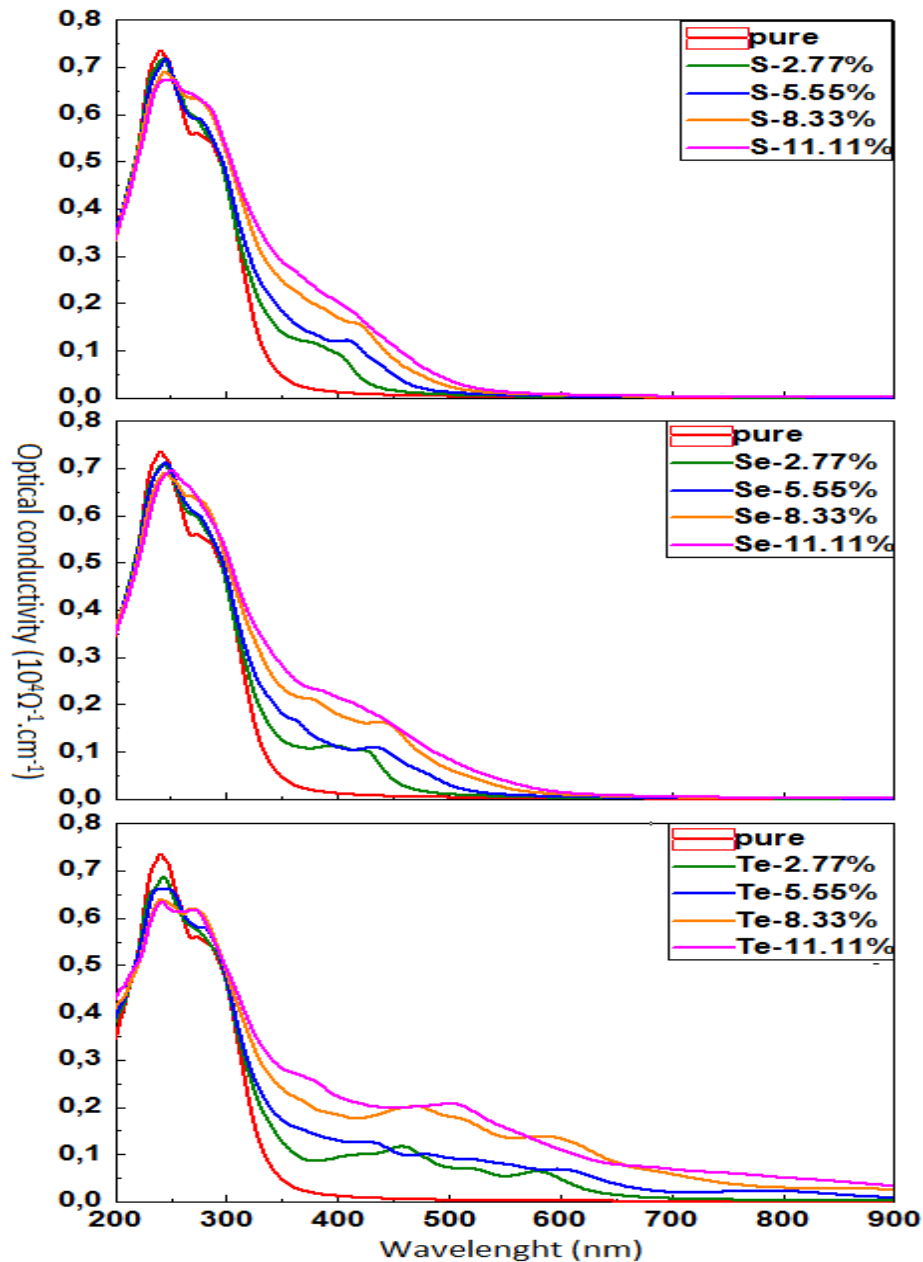


Figure V- 7: Conductivité optique pour le LiNbO_3X pur et dopé avec $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ et Te .

III. Conclusion

Dans cette étude, les effets du soufre (S), du sélénium (Se) et du tellure (Te) sur les propriétés électroniques et optiques de LiNbO_3 sont étudiés en utilisant la théorie de la (DFT) dans le package Wien2k basé sur l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE). La

bande interdite du cristal massif a été obtenue par l'approximation GGA-PBE et ajustée par la méthode mBJ. Les résultats trouvés dans ce travail montrent que le dopage avec des éléments du groupe d'oxygène à une influence remarquable sur le MBV et le MBC de LiNbO_3 . Les analyses des composants étudiés ont révélé que l'incorporation de chalcogènes dans LiNbO_3 réduit efficacement la bande interdite électronique et que la variation de la quantité et du type de dopant peut contrôler le niveau de réduction de la bande interdite. La bande interdite est égale à 2.312 eV, 1.996 eV et 0.924 eV pour LiNbO_3 dopé à 11.11 % par S, Se et Te, respectivement. Pour le LiNbO_3 pur, la bande interdite est de 3.544 eV. Par conséquent, la bande interdite des composés étudiés diminue avec l'augmentation des concentrations des dopages chalcogènes. Principalement vient de l'émergence des états p-X et d-X (pour Se et Te) des dopants près de la bande de conduction inférieure. En conséquence, la gamme d'activité du niobate de lithium après dopage est devenue étendue dans la région visible. D'où l'absorption est améliorée dans la lumière visible (380 ~ 790 nm) et dépasse 10^5cm^{-1} pour LiNbO_3 dopé-Te. La constante diélectrique à fréquence nulle ($\epsilon_1(0)$) est égale à 5.254 pour LiNbO_3 et à 8.531 pour Te dopé- LiNbO_3 : 11.11 %. La conductivité optique et la réflectivité sont prédites et les résultats trouvés montrent une augmentation de la concentration de chalcogènes, ce qui améliore considérablement la conductivité optique. Des comparaisons entre les trois types de dopage ont également été effectuées et les résultats ont indiqué que Te serait le meilleur substituant de l'oxygène dans LiNbO_3 . Les résultats obtenus pour les composés LiNbO_3Te sont prometteurs, notamment pour les dispositifs photovoltaïques, garantissant ainsi une nouvelle classe de cellules solaires prometteuse et respectueuse de l'environnement. Ainsi, nous encourageons la poursuite des recherches sur ces résultats, et nous proposons de synthétiser ce type des matériaux.

B. Études théoriques des propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques du niobate de lithium dopé au césium (LiNbO_3)

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été réalisées pour améliorer l'absorption de LiNbO_3 dans le spectre visible, telles que la formation de défauts ombilicaux relocalisables dans un cristal liquide à anisotropie diélectrique positive induite via des champs photovoltaïques découverte par SL Schafforz et al.[271] , et l'impact de l'orientation cristalline de LiNbO_3 : Fe sur les comportements dynamiques des particules piégées à travers la pince

photovoltaïque observé par Zhitao Zan et al. [272], etc. Par conséquent, les enquêtes rapportées précédemment offrent des perspectives prometteuses pour une gamme d'applications optoélectroniques et photovoltaïques. Cependant, d'après nos connaissances, aucune étude DFT n'est réalisée pour examiner l'effet du LiNbO₃ dopé Cs pour les applications des cellules solaires.

Notre but dans cette étude est de réduire la valeur de la bande interdite en appliquant le dopage Cs. Les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA) telle que paramétrée par Perdew et al. [115] et l'approximation de Becke-Johnson modifiée par Tran-Blaha (mBJ) [273][273] dans le logiciel WIEN2k et le programme de simulation BoltzTraP, pour étudier les propriétés structurelles, électroniques, optiques et thermoélectriques de LiNbO₃ avant et après dopage au Cs. Cette étude apporte un nouvel éclairage sur la pérovskite semi-conducteur dopé LiNbO₃-Cs pour une utilisation dans des applications thermoélectriques et photovoltaïques à lumière visible.

I. *Details de calculs*

Le calcul ab-initio a été effectués sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [273] implémentée dans le logiciel WIEN2K [27] et en utilisant les équations de Kohn-Sham par la méthode d'onde plane augmenté linéarisé à plein potentiel (FP-LAPW) dans l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE), tel que paramétré par Perdew et al. [24], pour décrire les effets d'échange-corrélation et pour évaluer les paramètres de l'état fondamental. L'approximation de Becke-Johnson modifiée par Tran-Blaha (mBJ) [25], qui inclut les composantes du gradient de second ordre, est exploitée pour dépasser les lacunes dans les calculs des propriétés électroniques et des bandes interdites [135][143], est appliqué pour obtenir des résultats fiables pour nos calculs liés aux propriétés électroniques et optiques. Les propriétés thermoélectriques sont évaluées près du niveau de Fermi, grâce à la théorie du transport de Boltzmann mise en œuvre dans le code BoltzTraP [143].

Les atomes de lithium dans LiNbO₃ sont remplacés par le Cs avec différentes concentrations (4.16 %, 8.33 %, 12.5 % et 16.67 %). Les calculs statiques sont effectués en utilisant 500 k-points dans l'espace réciproque. Le produit du module maximal du vecteur réciproque (K_{\max}) et du plus petit de tous les rayons de sphère atomique (R_{\min}) est supposé être 7 ($R_{\min} \times K_{\max} = 7$). Le critère auto-cohérent de l'énergie totale est choisi avec une précision de 10^{-4} Ry, tandis que la force de convergence est égal à 1mRy/au. Les autres alimentations d'entrée du logiciel sont choisies comme $I_{\max} = 10$ et $G_{\max} = 12$, où I_{\max} est la valeur maximale

du vecteur de moment cinétique et G_{\max} est la densité de charge développée par Fourier. Les configurations électroniques considérées sont $2s^1$ pour Li, $4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$ pour Nb, $2s^2 2p^4$ pour O et $6s^1$ pour Cs. Les valeurs des rayons (R_{MT}) sont choisies pour ne pas se chevaucher comme suit : 1.75, 1.86, 1.68 et 1.94 unités atomiques (u.a) pour chaque élément Li, Nb, O et Cs, respectivement.

II. *Résultats et discussions*

1. *Propriétés structurales*

Le niobate de lithium cristallise dans une structure trigonale de symétrie hexagonale. La phase ferroélectrique avec le groupe spatial (R3c-no.161) existe à température ambiante et au-dessus de 1480K, cette phase se transforme en phase paraélectrique (R3 \bar{c})[254][255]. La cellule unitaire du LiNbO₃ pur a été utilisée dans l'optimisation géométrique. Pour simuler les différentes concentrations de dopage Cs, il est nécessaire de considérer une cellule plus grande que l'unité de base. Deux supercellules LiNbO₃ différentes ont été considérées. La première supercellule 1*1*2 de 60 atomes (12 atomes de Li, 12 atomes de Nb et 36 atomes de O) et la deuxième supercellule 2*2*1 de 120 atomes (24 atomes de Li, 24 atomes de Nb et 72 atomes de O) ont été utilisées pour étudier les propriétés électronique et optiques de LiNbO₃-Cs, avec des concentrations 4.16%, 8.33%, 12.5% et 16.67 %.

les paramètres cellulaires initiaux de la structure pure dans l'approximation GGA-PBE sont $a = b = 5.198 \text{ \AA}$ et $c = 13.791 \text{ \AA}$, ce qui est en excellent accord avec les résultats des mesures expérimentales et théoriques précédentes ($a_{th} = b_{th} = 5.221 \text{ \AA}$ and $c_{th} = 14.094 \text{ \AA}$) [164] et ($a_{exp} = b_{exp} = 5.148 \text{ \AA}$ and $c_{exp} = 13.863 \text{ \AA}$) [27], confirmant la précision de la présente simulation. Plus intéressant, toutes les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques discutées dans ce travail ont été calculées après une relaxation structurale complète, y compris les constantes de réseau, les positions atomiques et l'énergie libre totale.

Pour étudier la stabilité des configurations dopées, nous avons d'abord effectué le calcul des énergies de formation de LiNbO₃ dopé Cs à l'aide de la relation [173][174]:

$$E_{formation}^{LiNbO_3} = \frac{1}{a+b+c+d} [E_{total}^{Li_{1-x}Cs_xNbO_3} - (aE_{solide}^{Li} + bE_{solide}^{Nb} + cE_{solide}^O + dE_{solide}^{Cs})] \quad (\text{V- 9})$$

Où a, b, c, et d sont les nombres des atomes Li, Nb, O et Cs dans la cellule unitaire, respectivement. $E_{total}^{LiNbO_3}$, E_{solide}^{Li} , E_{solide}^{Nb} , E_{solide}^O et E_{solide}^{Cs} sont les énergies totales calculées des composés LiNbO₃, Li, Nb, O et Cs, respectivement.

L'énergie de formation des différents composés $\text{Li}_{1-x}\text{Cs}_x\text{NbO}_3$ sont tabulées sur le tableau V-4. D'après ces résultats on remarque que l'augmentation progressive de la concentration de l'impureté, conduit à une certaine diminution de la stabilité du système. En effet, la structure la plus stable à une faible énergie de formation. Cependant, on peut voir que toutes les énergies de formation sont négatives, indiquons la stabilité thermodynamique des matériaux étudiés. Les atomes de Cs peuvent donc être facilement incorporés dans LiNbO_3 , et les composés puissent être synthétisés au laboratoire en utilisant les techniques appropriées.

Tableau V- 4 : Energie de formation pour le LiNbO_3 pur et dopé Cs.

	LiNbO_3	$\text{Li}_{0.96}\text{Cs}_{0.04}\text{NbO}_3$	$\text{Li}_{0.91}\text{Cs}_{0.08}\text{NbO}_3$	$\text{Li}_{0.87}\text{Cs}_{0.12}\text{NbO}_3$	$\text{Li}_{0.83}\text{Cs}_{0.16}\text{NbO}_3$
E_f (eV)	-4.4008	-4.284	-4.135	-4.044	-3.882

2. Propriétés électroniques

Les densités totales (TDOS) et partielles (PDOS) des états sont calculées dans les états d'équilibre par l'approche GGA + TB-mBJ. Les résultats projetés entre -12 eV et 10 eV sont présentés dans les figures V-8-9 et 10. L'énergie du niveau de Fermi est fixée à 0 eV.

Tableau V- 5: La bande électronique interdite du LiNbO_3 pur et dopé au césium selon différentes concentrations.

Composés	Eg(eV)			
	Travail présent		Théoriques	Expérimentales
	GGA	TB-mBJ		
LiNbO_3	3.544	4.245	3.54[19] 4.71[158]	3.78[156]
$\text{Li}_{0.96}\text{Cs}_{0.04}\text{NbO}_3$	1.014	1.304		
$\text{Li}_{0.91}\text{Cs}_{0.08}\text{NbO}_3$	0.882	1.059		
$\text{Li}_{0.87}\text{Cs}_{0.12}\text{NbO}_3$	0.814	1.005	-----	-----
$\text{Li}_{0.83}\text{Cs}_{0.16}\text{NbO}_3$	0.759	0.902		

LiNbO_3 est un semi-conducteur. L'approximation du gradient généralisé (GGA) sous-estime la valeur de la bande interdite du matériau jusqu'à 3.544 eV. Cependant, TB-mBJ donne une valeur de bande interdite indirecte de 4.245 eV. Ces résultats sont cohérents avec

les calculs théoriques [158] et les résultats expérimentaux [156], comme indiqué dans le tableau V-4. En fait, la fonctionnelle DFT standard (GGA) décrit de manière fiable les fonctionnelles d'échanges et de corrélations, en raison de l'existence d'une dérivée de discontinuité de cette énergie par rapport au nombre d'électrons[274]. Alors que le succès de la fonctionnelle TB-mBJ est dû à l'introduction d'un paramètre permettant de modifier le poids relatif des deux termes dans le potentiel de Becke-Johnson [135]. Par la suite, pour toutes les propriétés, l'approximation mBJ est la méthode utilisée.

Figure V-8 (a) et (b) affiche la structure de bande, la densité totale et les densités partielles respectivement de LiNbO_3 pur dans l'approximation mBJ. Le DOS total et partiel de LiNbO_3 a révélé des densités symétriques des canaux de spin haut et de spin bas, qui ne montrent aucun niveau électronique traversé par la surface de Fermi, indiquant le comportement semi-conducteur non magnétique de ce matériau. De plus, la valeur maximale de la bande de valence est située dans le segment (Γ A) et la valeur minimale de la bande de conduction est située sur le segment (MK). Ainsi, la bande interdite calculée est indirecte.

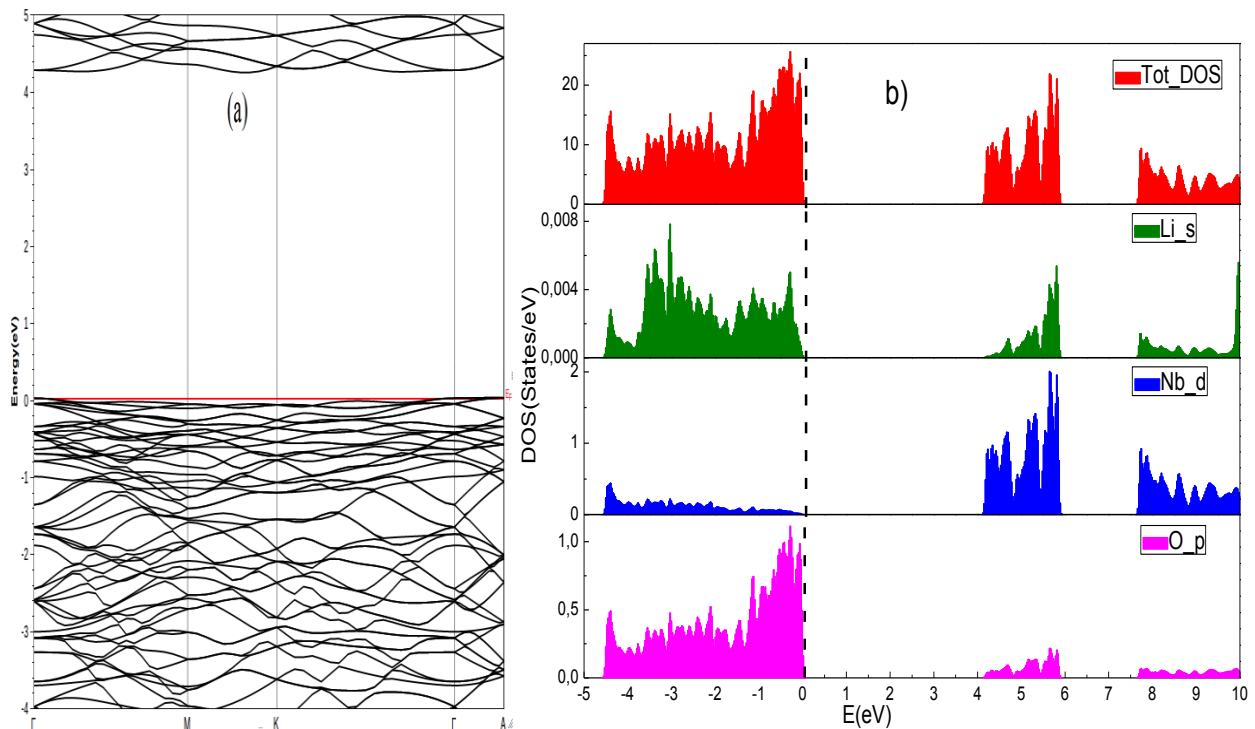
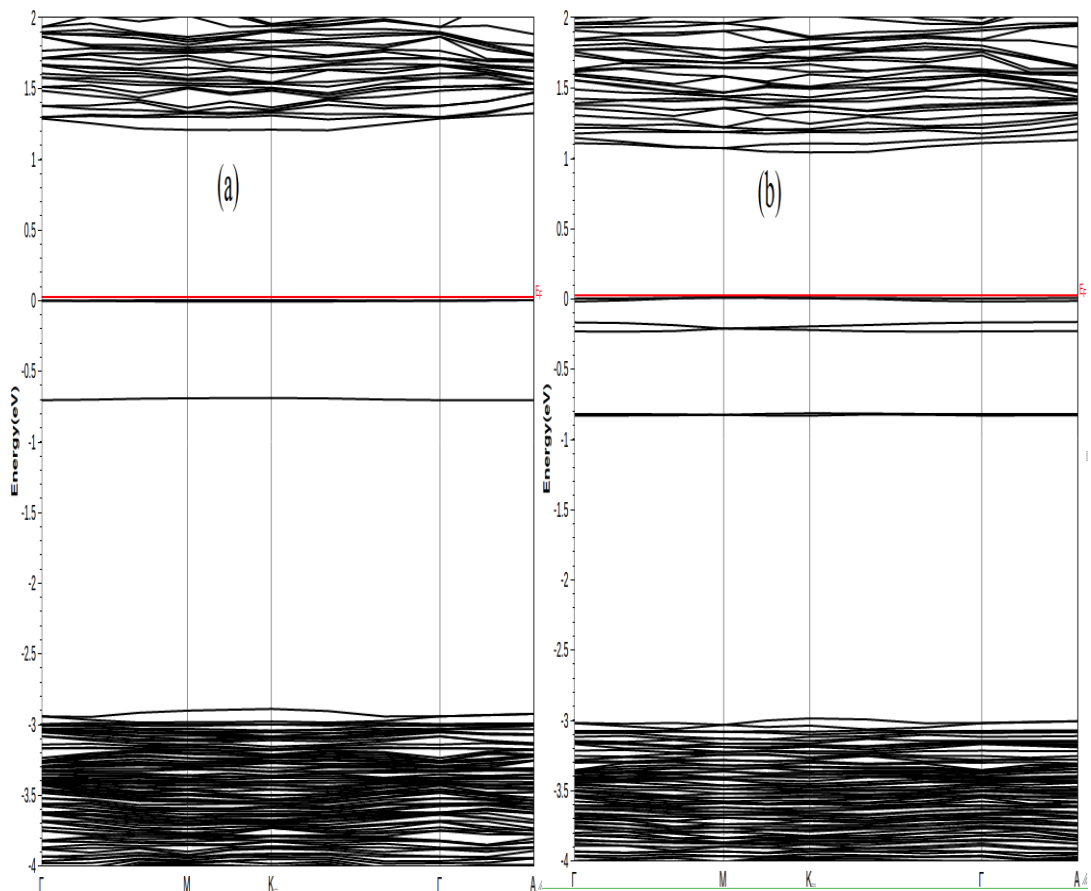


Figure V- 8: Structure de bande (a), densité d'états totale et densité d'états partielle (b) du LiNbO_3 pur.

Pour la formation de la bande de valence supérieure, les orbitales O-2p et Nb-3d sont les principaux contributeurs avec une contribution mineure des états Li-s, comme illustré à la Figure V-8(b). Les états Nb-4d et les états partiels O-2p sont responsables du développement

de la bande de conduction entre les gammes d'énergie d'environ 4eV à 6eV. Au-dessus de 6 eV, les états Li-2s jouent un rôle important dans la bande de conduction avec les états partiels O-2p et Nb-4d. Ainsi, il est juste de dire que les orbitales Li-2s et O-2p partiels s'hybrident avec les états Nb-4d, et que les états O-2p et Nb-3d ont presque la même gamme de contributions énergétiques dans le DOS partielle.

Les figures V-9 (a)-(b)-(c) et (d) illustrent la structure de bande de LiNbO_3 dopé au Cs avec différentes concentrations : 4.16 %, 8.33 %, 12.5 %, et 16.67 % respectivement. Une différence significative dans la bande interdite entre le LiNbO_3 non dopé et dopé au Cs est remarquée. L'écart est direct pour les différentes concentrations de dopage en Cs. En effet, le minimum de la bande de conduction ainsi que le maximum de la bande de valence sont situés au point K. Ceci est dû aux transferts des charges entre l'orbitale s de Cs et le niobate de lithium. L'augmentation du pourcentage de dopage a entraîné une diminution de la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence. Pour 4.16 %, 8.33 %, 12.5 % et 16.67 %, la valeur de la bande interdite est égale à 1.304 eV, 1.059 eV, 1.005 eV et 0.902 eV, respectivement (tableau V-4), tout en préservant le comportement semi-conducteur.



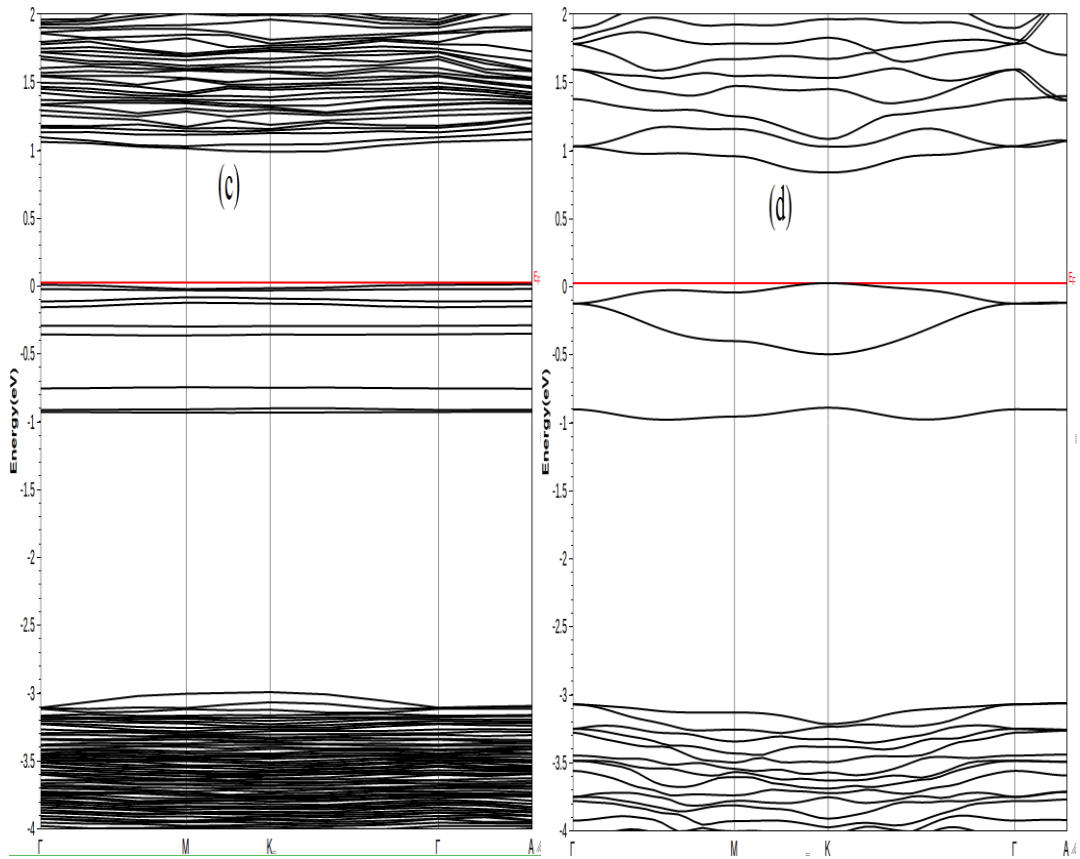


Figure V- 9: Structure de bande de LiNbO_3 dopé au césium à 4.16 % (a), 8.33 % (b), 12.5 % (c) et 16.67 % (d).

Les figures V-10 (a)-(b)-(c) et (d) présentent les densités totales d'états (TDOS) et les densités partielles d'états (PDOS) pour 4.16 %, 8.33 %, 12.5 % et 16.67 % de LiNbO_3 dopé au Cs, respectivement. D'après le calcul DOS, l'introduction de Césium dans la structure du LN ne modifie pas le comportement semi-conducteur de ce composé, la densité totale d'états étant toujours symétrique. La figure V-10 montre également que le maximum de la bande de valence (MBV) sont principalement constituées de l'hybridation des états Nb-3d et O-2p, tandis que le minimum des bandes de conduction (MBC) sont principalement issues de l'hybridation des états Nb-3d, O- 2p et Cs-6s. De plus, les courbes DOS partielles révèlent évidemment que dans la bande de valence du composé $\text{LiNbO}_3\text{-Cs}$, les orbitales Cs-6s et O-2p contribuent principalement dans la bande de valence supérieure (BVs) tandis que les contributions des états Cs-6s sont essentielles dans toute la région de la BC. On remarque clairement que la bande interdite diminue en augmentant la concentration du dopage ; cela est dû au fait que les pics se déplacent vers des énergies plus élevées pour la BV et des énergies plus basses pour la BC, en plus de l'apparition des pics Cs-s près du niveau de Fermi.

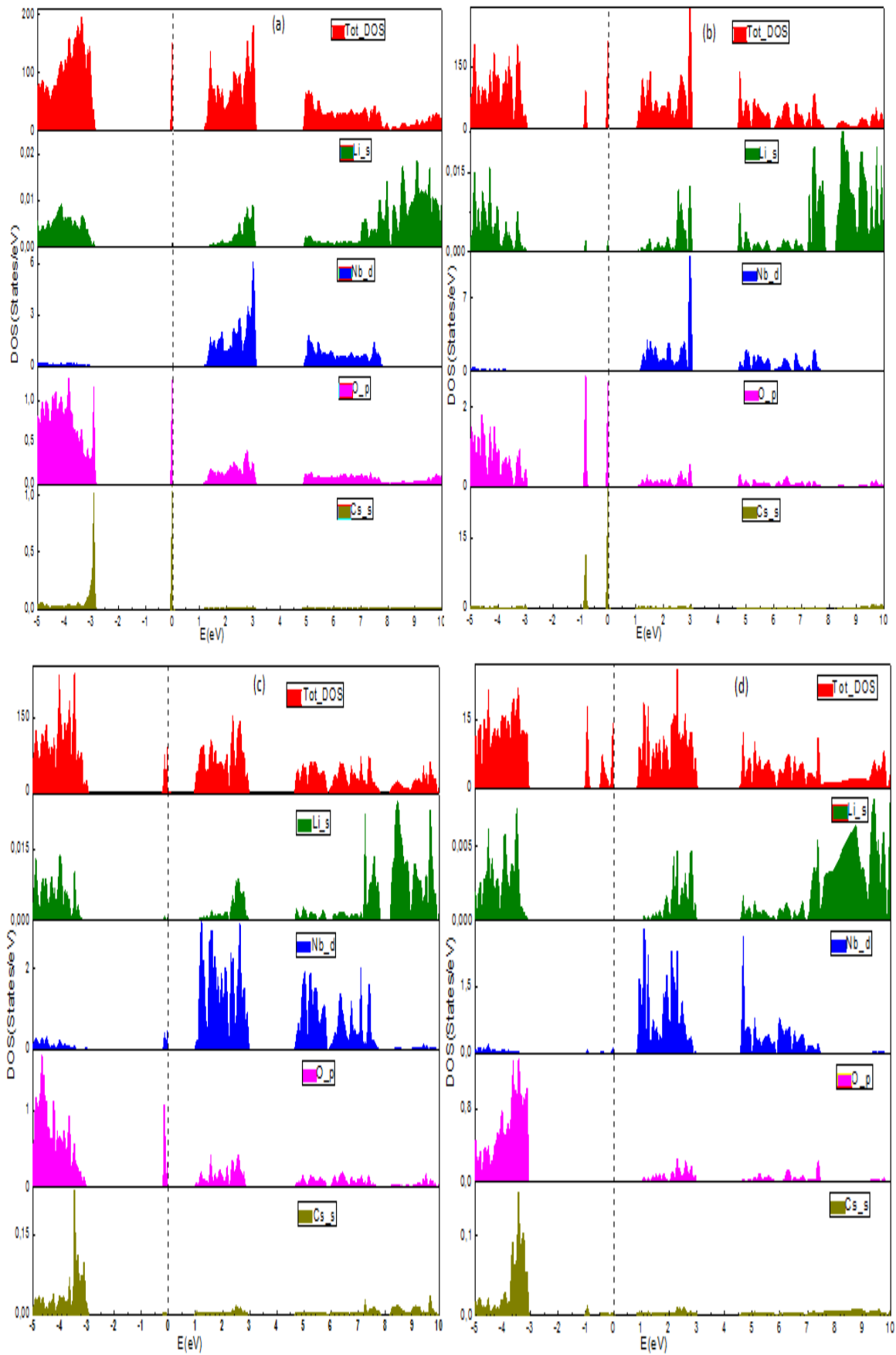


Figure V- 10: DOS totale et partielle de LiNbO_3 dopé au césium à 4.16 % (a), 8.33 % (b), 12.5 % (c) et 16.67 % (d).

3. Propriétés optiques

Dans cette section, les propriétés optiques sont obtenues avec une précision considérable en raison du succès de la fonctionnelle TB-mBJ dans la détermination de la bande interdite optique.

Les propriétés optiques associées à la mobilité des électrons et au taux de recombinaison des électrons [275]. Par conséquent, une compréhension globale des différents potentiels des caractéristiques optiques de base, c'est-à-dire la photonique et l'optoélectronique d'un composé est d'un grand intérêt. Il convient de noter dans cette section que les composés étudiés ont une structure tétragonale, on a donc deux composantes indépendantes non nulles des tenseurs diélectriques, à savoir, $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ et ϵ_{zz} et les calculs ont montré un certain similarité entre les deux composantes, on s'intéresse uniquement à la direction xx. La fonction diélectrique (FD) $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ est utilisée pour déterminer les propriétés optiques du LiNbO_3 pur et dopé Cs à différentes concentrations. Les $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ sont les deux parties de la fonction diélectrique (FD). Où $\epsilon_1(\omega)$ est la partie réelle de FD et $\epsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de FD.

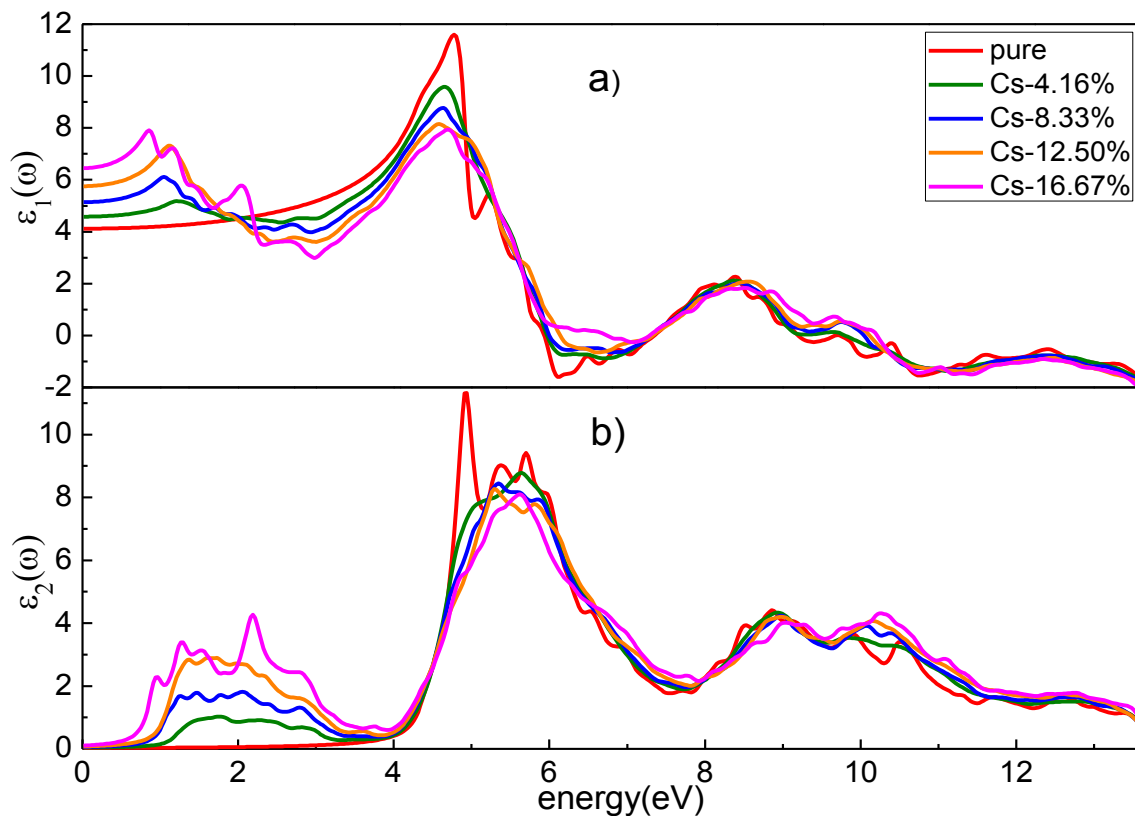


Figure V- 11: Fonction Diélectrique de LiNbO_3 pur et dopé au Cs. (a) Partie réelle. (b) Partie imaginaire.

Différents potentiels sont utilisés pour calculer correctement les propriétés optiques de ce composé. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction complexe par rapport à l'énergie utilisée de 0 à 13 eV est représentée sur la figure V-11(a). La polarisabilité d'un matériau en réponse à des transitions électromagnétiques incidentes peut être trouvée de la valeur statique de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$. La figure V-11(a) montre que les valeurs de la fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ sont 4.041, 4.560, 5.134, 5.784 et 6.524 pour 0%, 4.16 %, 8.33 %, 12.5 % et 16.67 % respectivement.

La polarisation maximale se produit à $\epsilon_1(\omega) = 8$ autour de 4 eV pour tous les matériaux dopés, et atteignant ainsi une valeur de 11.486 à 4.783 eV pour LiNbO_3 non dopé. Le $\epsilon_1(\omega)$ commence alors à décroître et atteint la valeur négative dans la gamme de 7 eV puis à partir de 10 eV, indiquant que la lumière incidente de longueur d'onde correspondante est totalement réfléchiée par les matériaux. Les résultats montrent qu'en augmentant les pourcentages de dopage les pics d'absorption se déplacent vers une haute énergie du fait de la diminution dans la bande interdite des composés, donc l'absorption de ces matériaux peut être ajustée par dopage au Cs.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est utilisée pour illustrer les caractéristiques d'absorption optique d'un matériau. L'absorption est liée à la bande interdite et donc d'après la figure V-11(b), il est clair que l'absorption commence à 1.004 eV, 0.749 eV, 0.585, 0.346 eV et 3.381 eV, respectivement, pour 4.16 %, 8.33 %, 12.5 %, 16.67% LiNbO_3 dopé Cs, et non dopé. Celles-ci sont liées à la bande interdite étroite et directe des matériaux dopés au Cs. De plus, le front d'absorption descend en énergie avec le dopage au Cs. Les pics maximaux, qui représentent les transitions d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, proviennent principalement des transitions des électrons O-2p et Cs-6s dans les bandes de conduction, donc les pics maximaux sont atteints vers 5 eV pour LiNbO_3 dopé, et atteint une valeur de 11.226 à 4.927 eV pour le LiNbO_3 pur.

La dépendance du coefficient d'absorption optique en longueurs d'ondes incidentes est représentée sur la figure V-12. Les spectres d'absorption n'illustrent que le LiNbO_3 à un large coefficient d'absorption dans la lumière ultraviolette, supérieur à 88.10^4 cm^{-1} pour $\lambda = 250$ nm, et qu'il se comporte comme un matériau transparent dans le visible et l'infrarouge. En revanche, le bord d'absorption s'étend dans le domaine de la lumière visible (380 ~ 790 nm) lorsque LiNbO_3 est dopé avec du Cs. La figure V-12 illustre que le coefficient d'absorption optique est décalé vers les plus longues longueurs d'onde en augmentant la concentration de

dopage. Sans aucun doute, l'intensité et la netteté des pics dans les spectres d'absorption optique dépendent fortement du nombre d'états occupés et inoccupés et de la dégénérescence des niveaux d'énergie. Comme attendu, des pics extrêmement légers apparaissent dans le spectre visible conduisant à une intensité moyenne d'absorption supérieure à 50.10^3 cm^{-1} à $\lambda = 550 \text{ nm}$ pour LiNbO_3 dopé. D'une manière ou d'une autre, après le dopage, le niveau d'énergie d'impuretés localisées induits dans la bande interdite améliorent l'absorption de la lumière visible. Ces améliorations sont obtenues grâce à des énergies des photons qui sont extrêmement supérieure à l'énergie interdite, ce qui rend les photons fortement absorbés.

Les fronts d'absorption qui se produisent pour une longueur d'onde plus longue ou à une énergie plus courte (Figure V-12) représentent la limite de la région interdite ($h\nu = E_g$) pour chaque composé dopé et génèrent une forte diminution de la capacité d'absorption. Généralement, le comportement précoce apparaît lorsque la bande interdite électronique est supérieure à l'énergie des photons excités ($h\nu < E_g$). Par conséquent, dans cette gamme, les transitions optiques ne sont pas autorisées entre les états remplis et vides [276]. Les résultats suggèrent que la bande interdite du LiNbO_3 est bien réduite par une augmentation de la concentration du dopage Cs. Chaque valeur d' E_g (tableau V-4) fait correspondance à une longueur d'onde particulière, ce qui pourrait justifier le décalage observé dans les fortes diminutions.

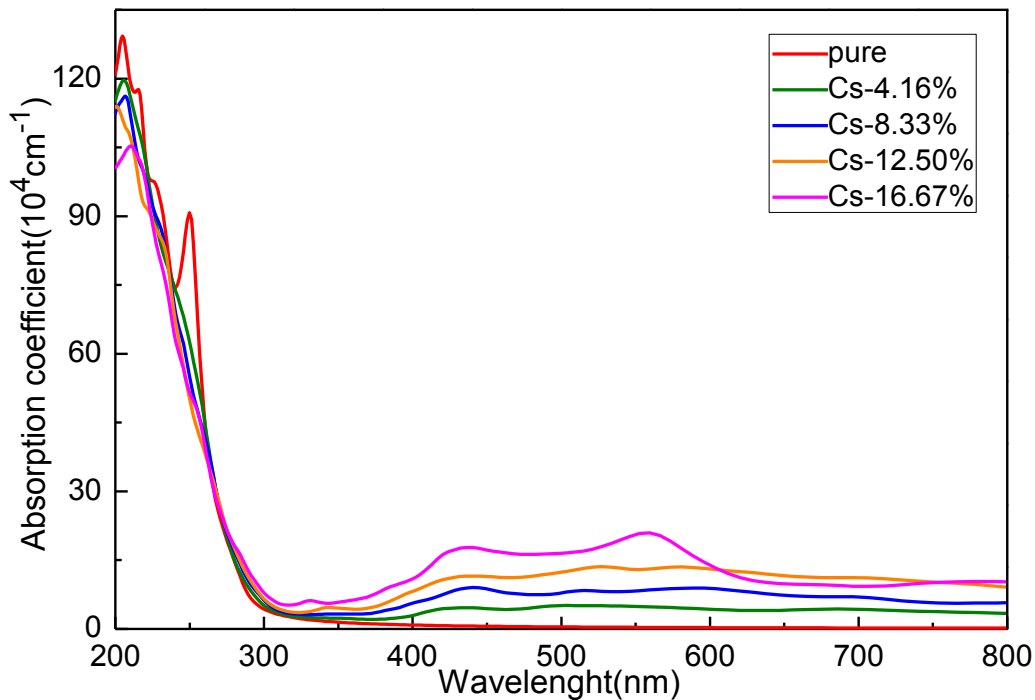


Figure V- 12: La variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde (nm) du LiNbO_3 pur et dopé au Cs.

La figure V-13 montre la conductivité optique en fonction des longueurs d'ondes. À savoir, la conductivité est strictement liée au spectre d'absorption [176], qui mesure le degré de transport d'électrons dans une substance. Pour le composé pur, il est à noter qu'une conductivité optique importante est atteinte à la lumière ultraviolette et s'annule dans le domaine visible. Alors qu'elle augmente progressivement après dopage jusqu'à l'apparition des points critiques à 16.67 % liés aux transitions optiques. En fait, en incorporant des éléments Cs, les pics sont progressivement décalés vers les plus longues longueurs d'onde, ce qui est assez impressionnant pour les applications des dispositifs optoélectroniques et des cellules solaires.

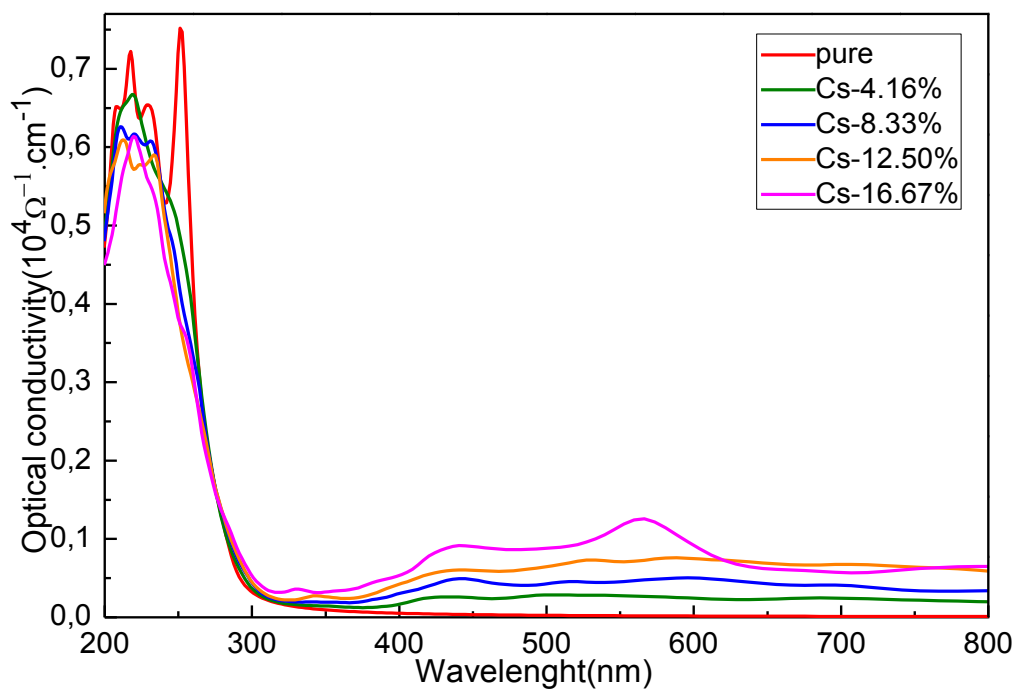


Figure V- 13: La variation de la conductivité optique en fonction de la longueur d'onde (nm) du LiNbO_3 pur et dopé au Cs.

Parmi les propriétés importantes pour les applications photovoltaïques, on retrouve la réflectivité et sa capacité de réflexion d'une surface d'échantillon au flux de rayonnement incident. La figure V-14 montre la réflectivité du composé LiNbO_3 pur et dopé. LiNbO_3 a un pic de réflectivité à 211 nm ne dépassant pas 0.5 et pour $\lambda > 313$ nm la réflectivité diminue. Le coefficient varie de manière aléatoire entre 0.1 et 0.4 dans la région de longueur d'onde de 300 à 900 nm. Pour le composé dopé, la valeur minimale est de 0.1 à 402 nm et une valeur maximale de 0.22 à 576 nm sont observées pour $\text{Li}_{0.83}\text{Cs}_{0.16}\text{NbO}_3$. Pour $\lambda > 700$ nm, $\text{Li}_{0.83}\text{Cs}_{0.16}\text{NbO}_3$ et $\text{Li}_{0.87}\text{Cs}_{0.12}\text{NbO}_3$ sont les plus réfléchissants par rapport aux autres composés. Cependant, il s'agit toujours d'une mesure véritablement très faible en comparaison avec

l'absorption élevée. La partie réfléchie peut être collectée pour une amélioration du rendement du panneau photovoltaïque.

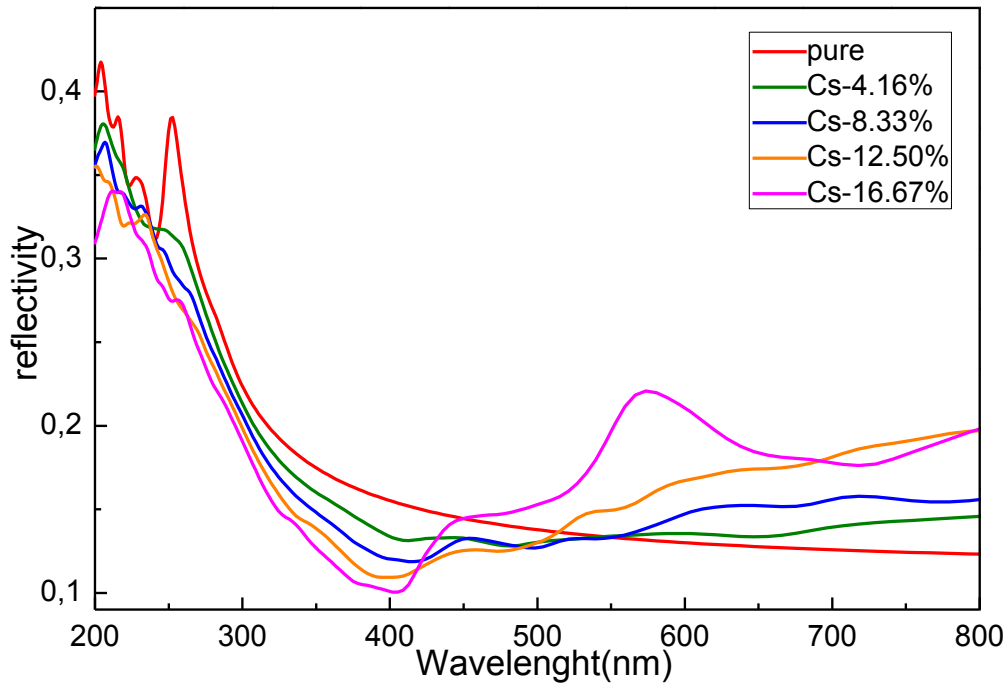


Figure V- 14 :La variation de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde (nm) de LiNbO₃ pur et dopé au Cs.

Comme le montrent les figures V-15 et 16, la bande interdite optique E_g^{opt} pour différentes concentrations peut être obtenue en traçant $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ [277]. Il indique que le tracé réalisé forme une ligne droite dans une zone spécifique. Afin de déterminer les valeurs des bandes interdites d'énergie optique, nous prolongeons cette droite pour intercepter l'axe $(h\nu)$ à $(\alpha h\nu)^m = 0$ [167]. Pour LiNbO₃ pur, nous avons $E_g^{opt} = 4.049$ eV et nous avons également constaté que la bande interdite optique diminue en augmentons la concentration de Cs dans le composé.

Le désordre, également appelé énergie d'Urbach ou queue d'Urbach (E_U), présente une partie exponentielle près du bord de la bande optique. E_U est l'une des propriétés les plus importantes d'un semi-conducteur. Il calcule le désordre global d'un composé (chimique, polaire, désordre structurel, thermique et défauts) et il est légèrement dépendant de la température [167][278][279]. La règle empirique d'Urbach relie carrément l'énergie d'Urbach au coefficient d'absorption. Les références [167][279] fournissent les informations suivantes :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\left(\frac{h\nu}{E_U}\right)} \quad (\text{V- 10})$$

Dans ce cas, α_0 est une constante. E_U peut être calculé en utilisant l'inverse de la pente de la ligne droite du tracé $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie du photon incident $h\nu$.

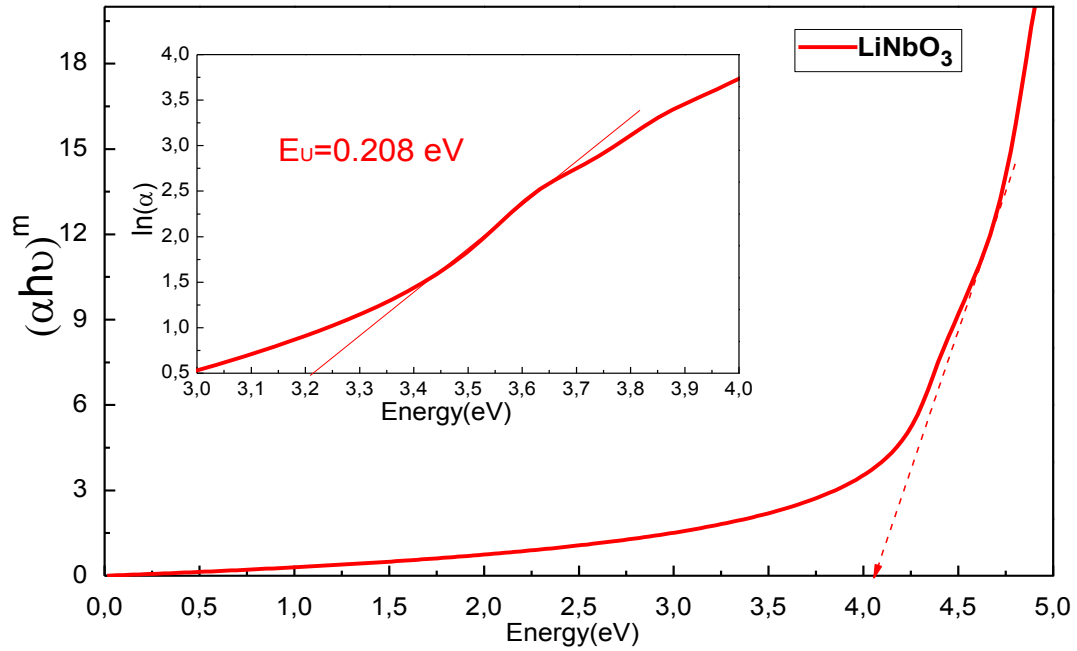


Figure V- 15: Estimation de la bande interdite d'énergie optique et de l'énergie d'Urbach pour le LiNbO₃ pur

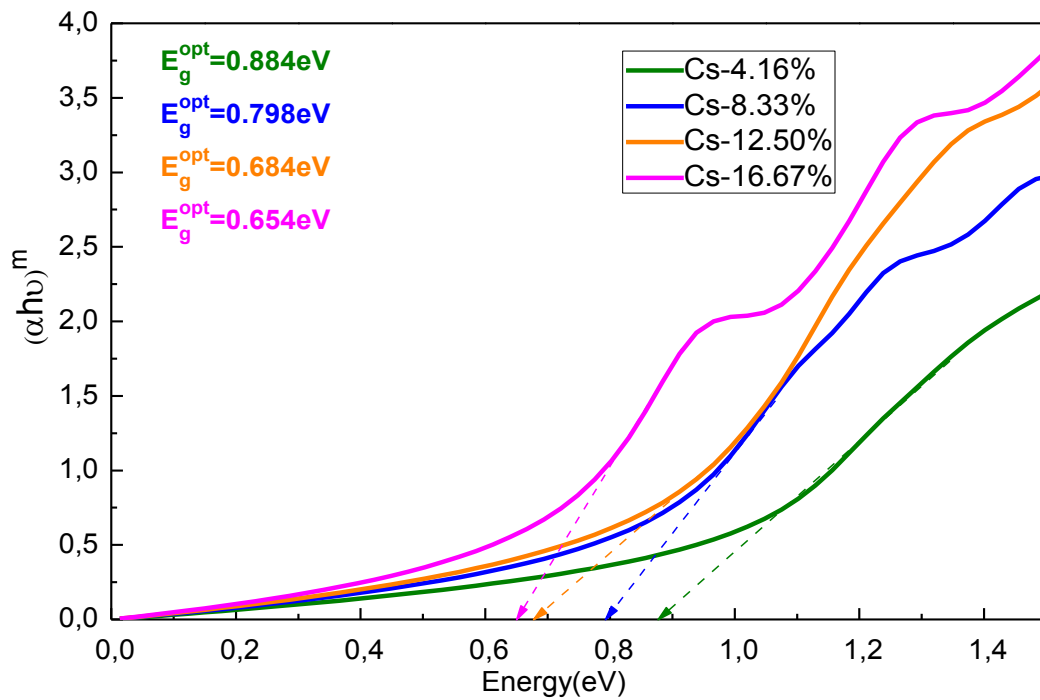


Figure V- 16: Tracé de $(\alpha h\nu)^m = f(h\nu)$ pour l'estimation de la bande interdite d'énergie optique pour LiNbO₃-Cs.

La variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ est visible sur les figures V-15 et 17. On peut observer que la valeur de l'énergie d'Urbach (E_U) augmente avec la concentration du dopage césium par effet de l'aggravation des états de désordre et de défaut dans les composés dopés. Plus intéressant, la largeur de l'énergie d'Urbach est inversement proportionnelle au comportement de l'énergie interdite optique. Cette relation mutuelle entre l'énergie de la bande interdite optique et l'énergie d'Urbach est observée pour d'autres semi-conducteurs[167][280][281].

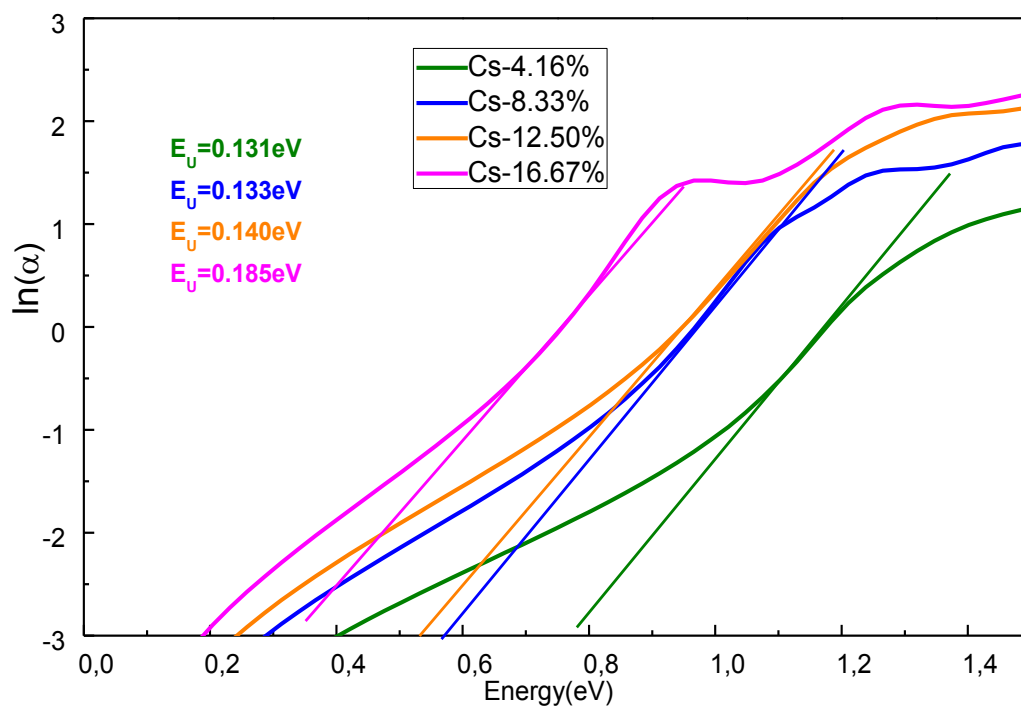


Figure V- 17: Tracé de $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ pour LiNbO_3 dopé au Cs , à partir duquel l'énergie d'Urbach peut être obtenue.

4. Propriétés thermoélectriques

Les coefficients de transfert proches des niveaux de Fermi sont déterminés en fonction de la variation de la température, En utilisant la théorie du transport de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTraP [143]. Les matériaux thermoélectriques peuvent être largement utilisés pour convertir la chaleur en énergie électrique. L'efficacité de cette conversion a été déterminée par le facteur de mérite qui est sans dimension (ZT), défini par l'expression mathématique $ZT = \sigma S^2 T / \kappa_e$ [175]. T , S , κ_e and σ représentent respectivement la température absolue, le coefficient Seebeck, la conductivité thermique électronique (on néglige effet de la conductivité thermique de réseau vue la masse molaire très grande des composés) et la conductivité électrique. Pour un composé TE compétent, il est toujours

souhaitable qu'il possède une conductivité électrique élevée, un coefficient Seebeck grande ainsi qu'une conductivité thermique faible. De plus, un facteur de mérite et un facteur de puissance élevé sont également recherchés [181].

Ainsi, les coefficients de transport, qui sont calculés sur la base de la bande interdite d'énergie et de la structure de bande, sont sensibles au dopage au Cs. Pour étudier cette sensibilité, le calcul et l'évaluation de la conductivité électrique par rapport au temps de relaxation (τ), de la conductivité thermique, du coefficient Seebeck, du facteur de mérite ZT et du facteur de puissance en fonction de la température pour LiNbO_3 pur et dopé au Cs sont mis en œuvre et représenté sur la Figure V-18-19 et 20. Nous nous intéressons qu'au dopage le plus important $x=16.67\%$ afin de ne pas alourdir les figures.

Le coefficient Seebeck (S) nous permet d'indiquer si nous sommes dominés par des porteurs de charge. Si nous avons un signe négatif de S , nous disons que notre composé est un composé de type n et il un composé de type p si il est de signe positif. Comme le montre la figure V-18, les valeurs positives du coefficient Seebeck (S) pour le composé pur et dopé Cs dans la zone de température étudiée reflètent un semi-conducteur de type p. La valeur S augmente brusquement jusqu'à atteindre environ 400 K, puis devient stable lorsque la température augmente encore pour le LiNbO_3 pur. A température ambiante, les valeurs du coefficient Seebeck sont respectivement de $123 \mu\text{V/K}$ et $65 \mu\text{V/K}$ pour LiNbO_3 et $\text{Li}_{0.83}\text{Cs}_{0.16}\text{NbO}_3$ respectivement.

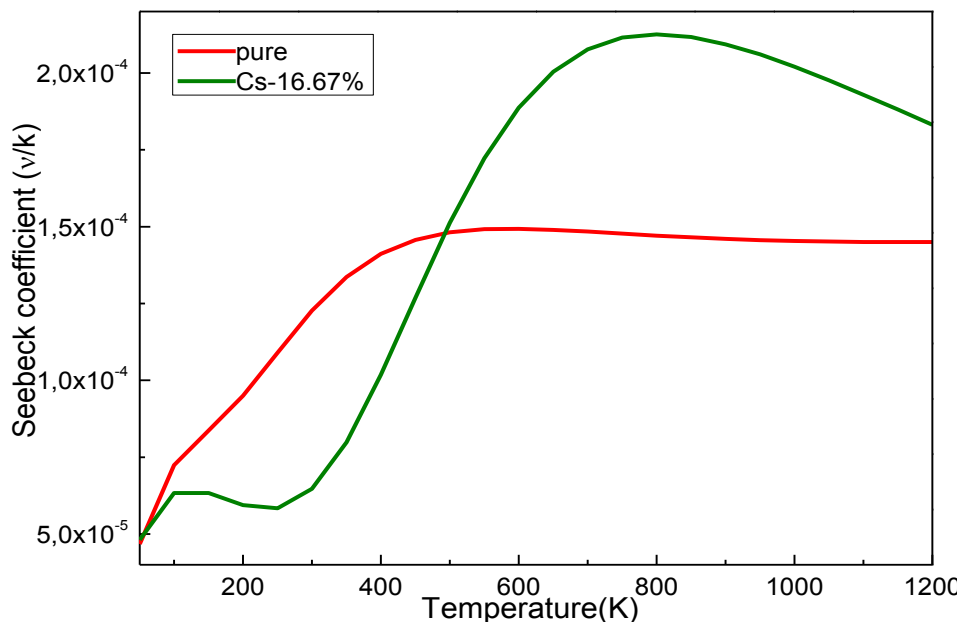


Figure V- 18: Coefficient Seebeck pour LiNbO_3 pur et dopé au Cs.

Ensuite, la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) du composé est étudiée. C'est une mesure du courant de conduction électrique provoqué par le mouvement

des électrons des régions à haute température vers les régions à basse température. Sur la figure V-19(a), le graphique montre la conductivité électrique à différentes températures. Il ressort de ces résultats que (σ/τ) augmente avec la température pour le LiNbO_3 pur. Ce résultat est raisonnable. Ceci est dû au fait que la conductivité électrique est inversement proportionnelle à la température pour le semi-conducteur. D'autre part, la conductivité électrique du composé LiNbO_3 dopé Cs reste presque constante à basse température alors qu'elle augmente moins significativement à haute température ($T > 600\text{K}$) par rapport au LiNbO_3 non dopé.

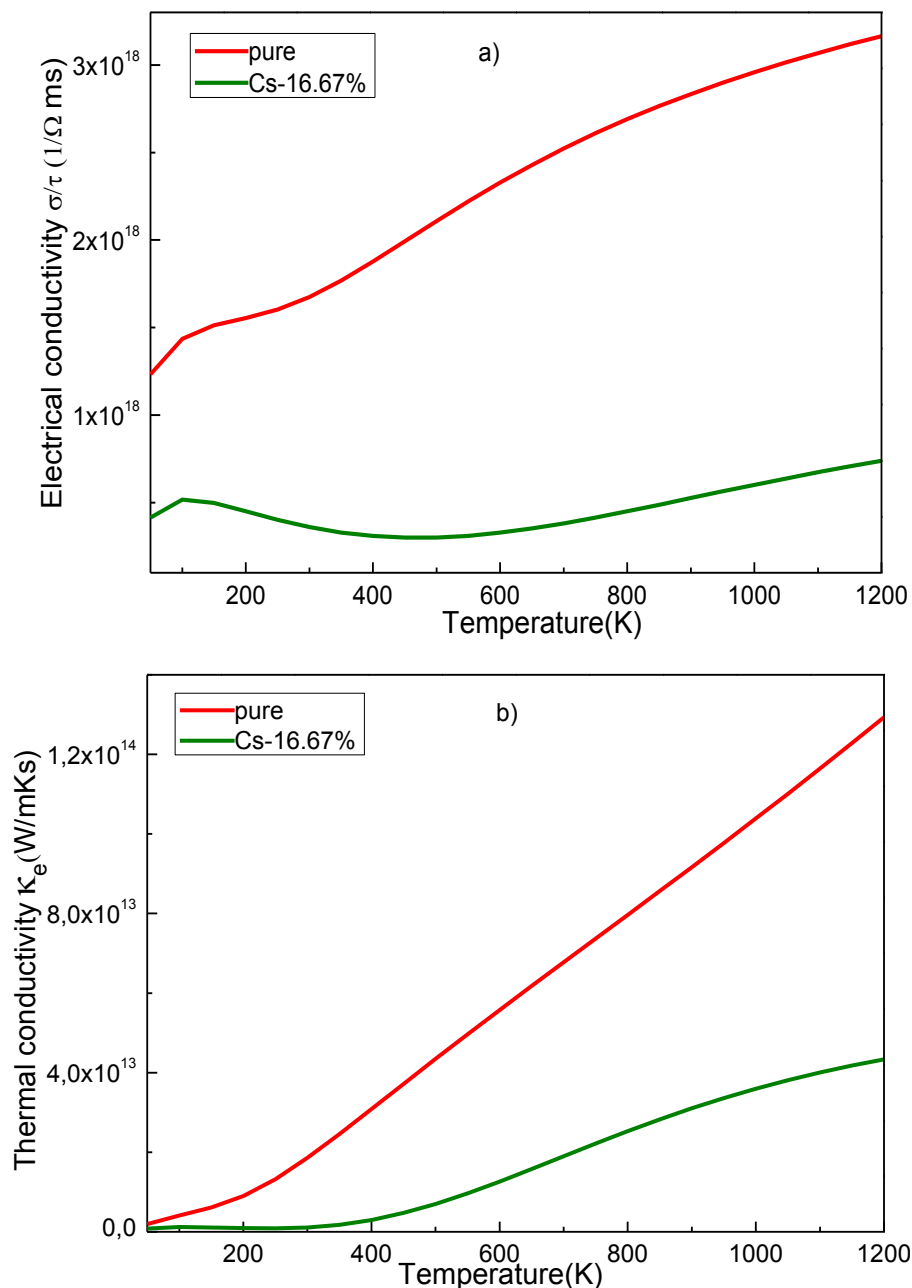


Figure V- 19: La conductivité électrique (a) et la conductivité thermique électronique (b) du LiNbO_3 pur et dopé au Cs

La conductivité thermique électronique (voir figure V-19(b)) augmente linéairement en augmentant la température pour le LiNbO_3 pur, sa valeur la plus élevée atteint $1.3 \cdot 10^{14}$ (W/mKs) à 1200 K. ce qui montre que la conductivité thermique électronique a une tendance à la hausse. Ainsi LiNbO_3 est un bon conducteur thermique. D'autre part, la conductivité thermique de LiNbO_3 dopé Cs est proche à des valeurs nulles entre 50 K et 400 K puis augmentent rapidement mais elle reste inférieure aux valeurs du LiNbO_3 pur. Quand le pourcentage de dopage au césium augmente, le mouvement des électrons augmentent. Ainsi, d'après nos spéculations, les valeurs si faibles de κ_e obtenues feront certainement de LiNbO_3 dopé Cs un matériau TE efficace.

Après la spéculation sur toutes les propriétés de transport TE, nous avons calculé le facteur de mérite thermoélectrique sans dimension. ZT est une propriété importante pour connaître l'efficacité thermoélectrique d'un composé ou d'un matériau. On comprend bien que ZT est directement proportionnel à T , S , σ et inversement proportionnel à κ , comme indiqué dans la référence[183].

D'après la figure V-20(a), les valeurs de ZT augmentent radicalement jusqu'à environ 400 K puis elles conservent une certaine valeur approximativement constante pour les températures élevées. Nous estimons que l'augmentation observée pour ZT après dopage au Cs est attribuée à la diminution de la conductivité thermique. Le ZT maximum est de 0.6 et 0.7 à 1100 K, tandis qu'à température ambiante il est de 0.4 et 0.41 pour le LiNbO_3 pur et dopé au Cs respectivement. Ceci suggère que le LiNbO_3 dopé Cs peut être utilisé efficacement pour les applications de transport TE. La valeur supérieure de ZT montre que le composé dopé étudié est très efficace pour la production des énergies électriques par des énergies thermiques.

Par la suite, nous avons calculé le facteur de puissance (FP) des composés étudiés, qui est l'un des paramètres importants décrivant la qualité des dispositifs thermoélectriques. Il est donné par $P.F = S^2\sigma/\tau$. Le facteur de puissance calculé à différentes températures est illustré à la figure V-20(b). On peut voir que, le FP du composé non dopé évolue presque linéairement et augmente progressivement avec la température à $T < 400\text{K}$, puis augmente ensuite moins significativement jusqu'à atteindre sa valeur maximale autour de $6.63 \cdot 10^{10} \text{W/K}^2 \text{ms}$ à 1200 K. A température ambiante, le FP est d'environ $2.5 \cdot 10^{10} \text{W/K}^2 \text{ms}$, ce qui est assez bon pour un matériau TE efficace. En revanche, pour le LiNbO_3 dopé au Cs, le FP est très proche des valeurs nulles entre 50 K et 400 K puis augmente avec l'augmentation de la température pour des températures plus élevées mais il reste inférieur aux valeurs du LiNbO_3 pur.

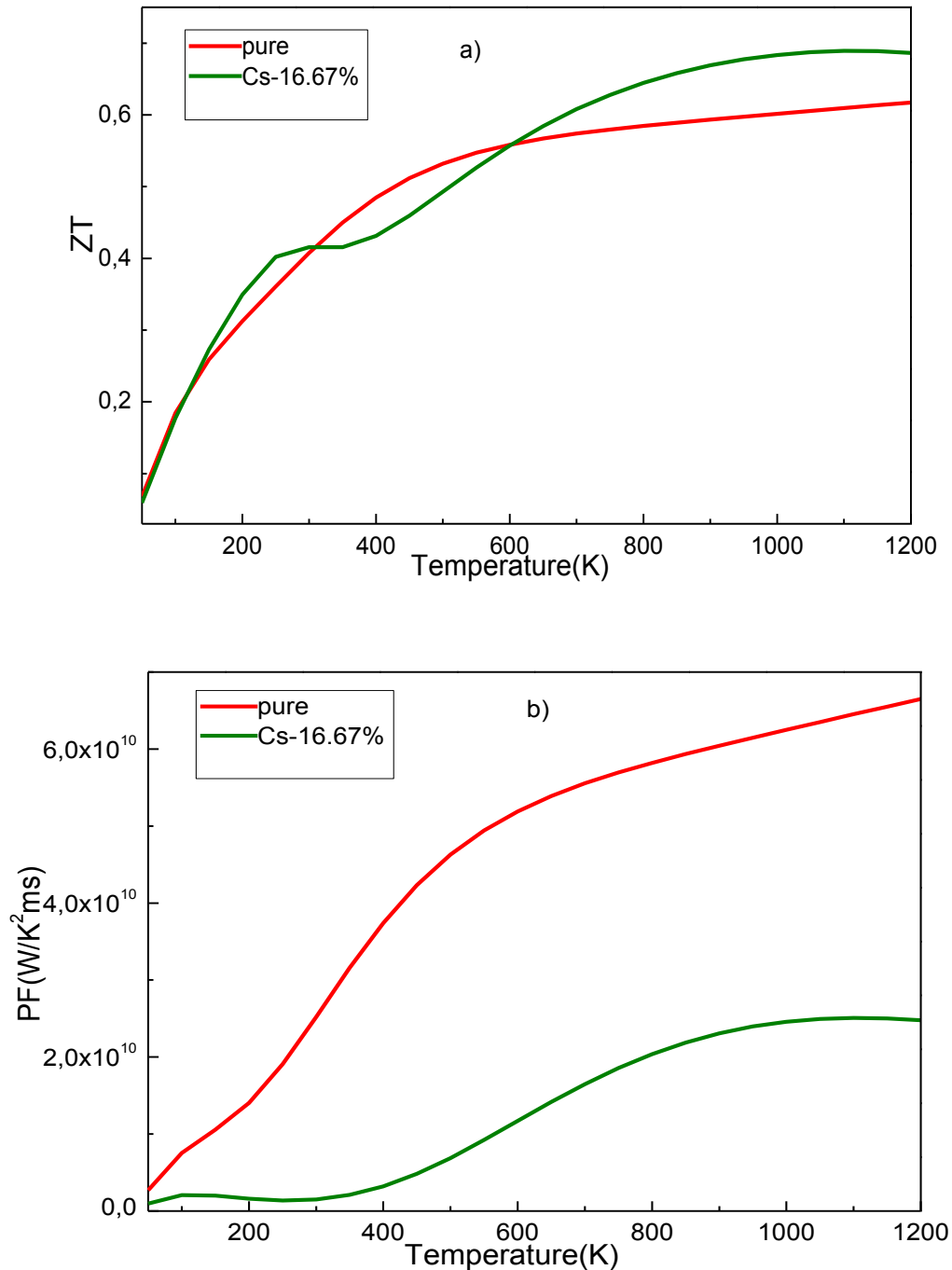


Figure V- 20: Le facteur de mérite ZT (a) et le facteur de puissance (b) du LiNbO_3 pur et dopé au Cs.

III. *Conclusion*

Dans cette étude, Le césium (Cs) a été utilisé comme dopant pour étudier ses effets sur les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques de LiNbO_3 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le package Wien2k basé sur l'approximation du gradient généralisée (GGA) et le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié (mBJ). Les

propriétés de transport sont calculées par la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTraP. Les effets du niobate de lithium dopé au Cs avec des concentrations de 4.16 %, 8.33 %, 12.5 % et 16.67 % sont évalués avec succès. Sur la base d'une optimisation structurelle, les résultats calculés montrent que LiNbO_3 est un matériau semi-conducteur non magnétique avec un large gap indirect, ce qui est en accord avec des nombreuses données expérimentales et théoriques. Cependant, en dopant par le césium dans des atomes de lithium avec des concentrations différentes, l'écart diminue légèrement sous l'effet du dopage Cs et se situent respectivement à 1.304 eV, 1.059 eV et 1.005 eV pour un dopage Cs de 4.16 %, 8.33 % et 12.5 % en raison du transfert de charge entre p-O et s-Cs. La densité d'états (DOS), la bande interdite et la fonction diélectrique, y compris les parties réelles et imaginaires sont obtenues sur la base des paramètres de la structure optimisée pour tous les composés. De plus, les propriétés optiques calculées indiquent que les spectres d'absorption présentent un excellent comportement physique dans la gamme de la lumière visible, confirmant ainsi que $\text{Li}_{1-x}\text{Cs}_x\text{NbO}_3$ peut être utilisé comme matériau absorbant approprié dans les cellules solaires. Alors que la bande interdite d'énergie optique est réduite d'une valeur de 4.049 eV à 0.654 eV en augmentant la concentration de Cs. Ensuite, la conductivité optique et les paramètres d'Urbach sont prédits. Les propriétés thermoélectriques du composé pur et dopé sont estimées proches du niveau de Fermi à différentes températures. La valeur positive du coefficient Seebeck indique un comportement de type p. L'incorporation d'atome de Cs donne une augmentation du ZT du composé LiNbO_3 . De plus, la conductivité électrique et thermique électronique, le facteur de puissance sont tous examinés. Nos résultats théoriques doivent être confirmés par des expériences et peuvent être bénéfiques pour les applications thermoélectriques, photovoltaïques et optoélectroniques à la lumière visible.

Conclusion générale et perspective

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode ab-initio, tel que la méthode d'onde planes augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) implémenté dans le package wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisons plusieurs approximations notamment l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, l'approche de Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) et la méthode Hybride fonctionnel HSE06, pour étudier l'effets des propriétés structurelles ,électroniques ,magnétiques, optiques , thermoélectriques et thermodynamiques sur le composé semi-conducteur niobate de lithium LiNbO_3 sous l'effet du dopage et de la contrainte .Ce matériau possède des propriétés photonique, ferroélectrique, piézoélectriques, et photoréfractives .Cependant ce matériau a généralement une absorption lumineuse limitée en raison de sa large bande interdite et sa conductivité optique insuffisante. La large bande interdite de LiNbO_3 peut être réduite en modifiant la composition du matériau, modifiant ainsi les propriétés de la structure électronique. Cette étude nous a permet d'établir les conclusions suivantes :

- ✚ L'étude des propriétés structurelles, électroniques et optiques des composés de niobate de lithium LiNbO_3 ont été explorées sous diverses valeurs de déformation uniaxiale. L'approche GGA-PBE été utilisée pour déterminer de manière appropriée la bande interdite. Les résultats ont démontré que les propriétés électroniques sont étroitement liées à une contrainte externe de compression et de traction (CTS), entraînant une augmentation et une diminution de l'énergie de gap électronique de LiNbO_3 . Les coefficients optiques dans les deux directions xx et zz sont étudiés. La déformation uniaxiale appliquée augmente considérablement l'anisotropie et la différence entre les directions xx et zz devient beaucoup plus grande. Il a également été découvert que la contrainte peut provoquer des changements considérables dans la bande interdite optique du matériau. De plus, la capacité d'absorption et la conductivité optique sont améliorées sous contrainte de traction, ce qui est plus efficace et plus adapté aux applications optoélectroniques dans le spectre visible et ultraviolet.
- ✚ les effets de la déformation biaxiale sur les propriétés structurelles, électroniques, optiques et thermoélectriques du semi-conducteur LiNbO_3 sont étudiés. Les propriétés de transport sont calculées à l'aide de la théorie semi-classique de Boltzmann. Implémenté dans le code BoltzTraP. La conductivité thermique du réseau a été calculée par le modèle de Debye

quasi-harmonique implémenté dans le programme GIBBS. La méthode GGA-PBE est utilisée pour déterminer de manière appropriée la bande interdite en comparaison avec l'approche HSE06. Selon les résultats, la déformation biaxiale affecte fortement la bande interdite de LiNbO_3 . L'absorption optique et la conductivité optique de LiNbO_3 dans les deux directions xx et zz peuvent être améliorées en appliquant une contrainte biaxiale de traction. La contrainte biaxiale de compression appliquée diminue considérablement l'anisotropie entre les deux directions. Les propriétés de transport montrent que le composé LiNbO_3 pur et sous la contrainte de compression biaxiale est un matériau de type p. Les valeurs de ZT et FP sont estimées. Nos résultats théoriques fournissent une méthode utile pour obtenir des candidats prometteurs pour les applications thermoélectriques et optoélectroniques.

- ✚ Une étude théorique de l'effet de dopage Fe sur les propriétés structurales et électroniques de LiNbO_3 avec différentes concentrations ($x = 8.33\%$ et 16.66%) par les deux approches GGA-PBE et TB-mBJ ont été développées. La concentration de 8.33% de Fe n'a pas modifié le comportement semi-conducteur de la pérovskite étudiée. Cependant, une réduction remarquable de l'énergie de gap a été trouvée par rapport au matériau LiNbO_3 pur et un changement du semi-conducteur LiNbO_3 vers un comportement semi-métallique a été observé pour la concentration de 16.66% . Les résultats explorent la pertinence de LiNbO_3 dopé Fe pour des applications dans la spintronique.
- ✚ Les propriétés électroniques, structurales et magnétiques du niobate de lithium (LiNbO_3) dopé avec le métal de transition Chrome (Cr) ont été étudiées. Les potentiels d'échange-corrélation sont décrits par les approximations (PBE-GGA) et (TB-mBJ). La stabilité de l'alliage quaternaire $\text{LiNb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ dans l'état ferromagnétique est fournie par l'énergie totale libérée de la structure optimisée et les énergies de formation de défauts. Le matériau dopé présente un DMS en raison de l'hybridation entre les orbitales Cr-d et O-p. Le demi-écart métallique (G_{HM}) a été déterminé avec succès. De plus, pour évaluer les effets du processus de séparation d'échange, l'énergie de séparation du champ cristallin, les paramètres de séparation d'échange, ΔE_C , ΔE_v et les constantes d'échange $N0\alpha$, $N0\beta$ sont prédits. Enfin, Les propriétés thermodynamiques sont calculées en fonction de la température et de la pression avant et après dopage. Les capacités calorifiques augmentent avec l'augmentation de la température et il est proche de la limite Dulong-Petit à haute température pour tous nos composés. De plus, le coefficient de dilatation thermique augmente par effet dopage et sa tendance à la hausse ralentira à haute température et à haute pression.

- ✚ Les effets du soufre (S), du sélénium (Se) et du tellure (Te) sur les propriétés électroniques et optiques de LiNbO_3 sont étudiés en utilisant l'approximation (GGA-PBE). Les analyses des composants étudiés ont révélé que l'incorporation de chalcogènes dans LiNbO_3 réduit efficacement la bande interdite électronique et que la variation de la quantité et du type de dopant peut contrôler les niveaux de réduction de l'énergie interdite. Principalement par effet de l'émergence des états p-X et d-X (pour Se et Te) des dopants près de la bande de conduction inférieure. En conséquence, la gamme d'activité du niobate de lithium après dopage est devenue étendue dans la région visible. La conductivité optique et la réflectivité sont prédites. Des comparaisons entre les trois types de dopage ont également été effectuées et les résultats ont indiqué que Te serait le meilleur substituant de l'oxygène dans LiNbO_3 . Les résultats obtenus pour les composés LiNbO_3Te sont prometteurs, notamment pour les dispositifs photovoltaïques.
- ✚ Le césium (Cs) a été utilisé comme dopant pour étudier son influence sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de LiNbO_3 en utilisant l'approximation (GGA-PBE) et (TB-mBJ). L'écart diminue légèrement par effet de la concentration de dopage Cs et se situent respectivement à 1.304 eV, 1.059 eV et 1.005 eV pour un dopage Cs de 4.16 %, 8.33 % et 12.5 % en raison du transfert de charge entre O-p et Cs-s. De plus, les spectres d'absorption présentent un excellent comportement physique dans la gamme de la lumière visible. Ensuite, la conductivité optique et les paramètres d'Urbach sont prédits. Les propriétés thermoélectriques du composé pur et dopé sont estimées proches du niveau de Fermi en fonction de la variation de température. La valeur positive du coefficient Seebeck indique un comportement de type p. L'incorporation d'atome de Cs permet d'augmenter le facteur de mérite du composé LiNbO_3 . Nos résultats peuvent être bénéfiques pour les applications thermoélectrique et photovoltaïque.

Comme perspectives à ce travail, on peut envisager à court terme, de compléter cette investigation par l'étude des autres propriétés telles que les propriétés mécaniques, élastique et d'employer d'autre méthodes comme la méthode mBJ-GGA+U .A moyen terme, on peut élargir cette étude en utilisant différents code tel que Quantum espresso, Monté Carlo et Vasp .A long terme, on peut faire l'étude expérimentale des propriétés étudié pour différents matériaux.

Références:

[1]A. Raturi, P. Mittal, et S. Choudhary, « Electronic and optical properties of lithium niobate (LiNbO₃) under tensile and compressive strain for optoelectronic applications: Insights from DFT-computations », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 144, p. 106606, juin 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2022.106606.

[2]J. Liu, A. Liu, Y. Chen, X. Tu, et Y. Zheng, « Growth and optical properties of Pr-Mg co-doped LiNbO₃ crystal using Bridgman method », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 624, p. 413419, janv. 2022, doi: 10.1016/j.physb.2021.413419.

[3]A. Osipov, S. Alexandrov, V. Berezenko, A. Speshilova, V. Alexandr, et A. Osipov, « Optical diagnostic of LiNbO₃ etching in NF₃/Ar ICP plasma: Part I », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 337, p. 113146, avr. 2022, doi: 10.1016/j.sna.2021.113146.

[4]A. V. Yatsenko, S. V. Evdokimov, M. N. Palatnikov, et N. V. Sidorov, « Analysis of the conductivity and current-voltage characteristics nonlinearity in LiNbO₃ crystals of various compositions at temperatures 300–450 K », *Solid State Ionics*, vol. 365, p. 115651, juill. 2021, doi: 10.1016/j.ssi.2021.115651.

[5]O. Beyer, I. Breunig, F. Kalkum, et K. Buse, « Photorefractive effect in iron-doped lithium niobate crystals induced by femtosecond pulses of 1.5µm wavelength », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 5, p. 051120, janv. 2006, doi: 10.1063/1.2170434.

[6]D. Mukherjee, G. Stone, K. Wang, V. Gopalan, et N. Alem, « Aberration Corrected STEM Imaging of Domain Walls in Congruent LiNbO₃ », *Microscopy and Microanalysis*, vol. 22, n° S3, p. 914-915, juill. 2016, doi: 10.1017/S1431927616005419.

[7]M. H. Sarker, H. Karim, R. Martínez, N. Love, et Y. Lin, « A Lithium Niobate High-Temperature Sensor for Energy System Applications », *IEEE Sensors Journal*, 2016, doi: 10.1109/JSEN.2016.2575399.

[8]A. I. Lebedev, « Ferroelectric properties of RbNbO₃ and RbTaO₃ », *Phys. Solid State*, vol. 57, n° 2, p. 331-336, févr. 2015, doi: 10.1134/S1063783415020237.

[9]J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso, et P. M. Bridenbaugh, « Nonstoichiometry and Crystal Growth of Lithium Niobate », *Journal of Applied Physics*, vol. 42, n° 5, p. 1846-1851, avr. 1971, doi: 10.1063/1.1660455.

[10] Z. Xu, X. Zhang, S. Zhang, L. Jin, J. Tong, et J. Gao, « Growth and photorefractive properties of near-stoichiometric Pr:Ce codoping lithium niobate crystals », *Optik*, vol. 126, n° 18, p. 1591-1594, sept. 2015, doi: 10.1016/j.ijleo.2015.05.063.

- [11] N.-B. Ming, J.-F. Hong, et D. Feng, « The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO₃ single crystals », *J Mater Sci*, vol. 17, n° 6, p. 1663-1670, juin 1982, doi: 10.1007/BF00540793.
- [12] H. D. Megaw, « A note on the structure of lithium niobate, LiNbO₃ », *Acta Cryst A*, vol. 24, n° 6, Art. n° 6, nov. 1968, doi: 10.1107/S0567739468001282.
- [13] L. J. Sham et M. Schlüter, « Density-Functional Theory of the Energy Gap », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, n° 20, p. 1888-1891, nov. 1983, doi: 10.1103/PhysRevLett.51.1888.
- [14] P. Blaha et al., « WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties », *Materials Science and Engineering*, p.287, 2019.
- [15] I. Inbar et R. E. Cohen, « Comparison of the electronic structures and energetics of ferroelectric LiNbO₃ and LiTaO₃ », *Phys. Rev. B*, vol. 53, n° 3, p. 1193-1204, janv. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.53.1193.
- [16] S. Kohiki, M. Arai, H. Yoshikawa, et S. Fukushima, « Electron-energy-loss function of LiNbO₃ and LiTaO₃ by x-ray photoemission spectroscopy: Theory and experiment », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 23, p. 14572-14575, juin 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.14572.
- [17] Q. Peng et R. E. Cohen, « Origin of pyroelectricity in LiNbO₃ », *Phys. Rev. B*, vol. 83, n° 22, p. 220103, juin 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.220103.
- [18] S. Mamoun, A. E. Merad, et L. Guilbert, « Energy band gap and optical properties of lithium niobate from ab initio calculations », *Computational Materials Science*, vol. 79, p. 125-131, nov. 2013, doi: 10.1016/j.commatsci.2013.06.017.
- [19] Md. M. Hossain, « First-principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of LiNbO₃ », *Heliyon*, vol. 5, n° 4, p. e01436, avr. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01436.
- [20] S. S. A. Gillani *et al.*, « Effect of external pressure on the structural stability, electronic structure, band gap engineering and optical properties of LiNbO₃: An ab-initio calculation », *Materials Today Communications*, vol. 23, p. 100919, juin 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.100919.
- [21] L. Lin *et al.*, « Investigation of ferromagnetism in (Mn, Ga) co-doped LiNbO₃ by density function theory », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 500, p. 166380, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.166380.

- [22] B. T. Matthias et J. P. Remeika, « Ferroelectricity in the Ilmenite Structure », *Phys. Rev.*, vol. 76, n° 12, p. 1886-1887, déc. 1949, doi: 10.1103/PhysRev.76.1886.2.
- [23] K. Nassau, H. J. Levinstein, et G. M. Loiacono, « Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 27, n° 6, p. 983-988, juin 1966, doi: 10.1016/0022-3697(66)90070-9.
- [24] K. Nassau, H. J. Levinstein, et G. M. Loiacono, « Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 27, n° 6, p. 989-996, juin 1966, doi: 10.1016/0022-3697(66)90071-0.
- [25] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, et J. L. Bernstein, « Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 27, n° 6-7, p. 997-1012, juin 1966, doi: 10.1016/0022-3697(66)90072-2.
- [26] S. C. Abrahams, W. C. Hamilton, et J. M. Reddy, « Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal neutron diffraction study at 24°C », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 27, n° 6-7, p. 1013-1018, juin 1966, doi: 10.1016/0022-3697(66)90073-4.
- [27] S. C. Abrahams, H. J. Levinstein, et J. M. Reddy, « Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24° and 1200°C », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 27, n° 6-7, p. 1019-1026, juin 1966, doi: 10.1016/0022-3697(66)90074-6.
- [28] S. Mamoun, « Étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique », phd thesis, Université de Lorraine, p.153, 2013.
- [29] M. E. Lines et A. M. Glass, «Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials», *Oxford: Oxford University Press*, n° 680 , p.144, 2001. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001.
- [30] N. Özer et C. M. Lampert, « Electrochemical lithium insertion in sol-gel deposited LiNbO₃ films », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 39, n° 2, p. 367-375, déc. 1995, doi: 10.1016/0927-0248(96)80002-X.
- [31] P. Günter et J.-P. Huignard, Éd., «Photorefractive Materials and Their Applications I: Fundamental Phenomena», *Berlin Heidelberg: Springer-Verlag*, n° 295, p.311, 1988. doi: 10.1007/3-540-18332-9.

- [32] P. Günter et J. P. Huignard, Éd., «Photorefractive Materials and Their Applications 2: Materials», *New York: Springer-Verlag*, n° 664, p.664, 2007. doi: 10.1007/0-387-34081-5.
- [33] P. Günter et J. P. Huignard, Éd., «Photorefractive Materials and Their Applications 1: Basic Effects». *New York: Springer-Verlag*, vol 113, n° 426,p.155, 2006. doi: 10.1007/b106782.
- [34] P. Günter et J.-P. Huignard, Éd., «Photorefractive Materials and Their Applications II: Survey of Applications», *Berlin Heidelberg: Springer-Verlag*, vol 62, p 57-58, 1989. doi: 10.1007/BFb0120157.
- [35] M. Duelli, G. Montemezzani, M. Zgonik, et P. Günter, « Photorefractive Memories for Optical Processing in Photorefractive Materials and Their Applications 3: Applications», *New York, NY: Springer*, p. 77-134, 2007. doi: 10.1007/978-0-387-34728-8_4.
- [36] R. S. Weis et T. K. Gaylord, «Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure », *Appl. Phys. A*, vol. 37, n° 4, p. 191-203, août 1985, doi: 10.1007/BF00614817.
- [37] T. Volk et M. Wöhlecke, «Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching. », *Materials Science, Physics*, 2009. doi: 10.1007/978-3-540-70766-0.
- [38] H. Fay, W. J. Alford, et H. M. Dess, «DEPENDENCE OF SECOND-HARMONIC PHASE-MATCHING TEMPERATURE IN LiNbO₃ CRYSTALS ON MELT COMPOSITION », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 12, n° 3, p. 89-92, févr. 1968, doi: 10.1063/1.1651911.
- [39] P. Lerner, C. Legras, et J. P. Dumas, «Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium », *Journal of Crystal Growth*, vol. 3-4, p. 231-235, janv. 1968, doi: 10.1016/0022-0248(68)90139-5.
- [40] B. Chikh-Bled, « Etude des mécanismes de conduction et de photoconduction dans les cristaux de niobate de lithium purs et dopés », phd thesis, *Université de Abou Baker Belkaid*, p.173, 2011.
- [41] H. M. O'bryan, P. K. Gallagher, et C. D. Brandle, « Congruent Composition and Li-Rich Phase Boundary of LiNbO₃ », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, n° 9, p. 493-496, 1985, doi: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15816.x.

- [42] A. M. Glass, D. von der Linde, D. H. Auston, et T. J. Negran, « Excited state polarization, bulk photovoltaic effect and the photorefractive effect in electrically polarized media », *JEM*, vol. 4, n° 5, p. 915-943, oct. 1975, doi: 10.1007/BF02660180.
- [43] K. Polgár, Á. Péter, et I. Földvári, « Crystal growth and stoichiometry of LiNbO₃ prepared by the flux method », *Optical Materials*, vol. 19, p. 7-11, févr. 2002, doi: 10.1016/S0925-3467(01)00195-1.
- [44] K. Lengyel *et al.*, « Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate », *Applied Physics Reviews*, vol. 2, n° 4, p. 040601, déc. 2015, doi: 10.1063/1.4929917.
- [45] G. Malovichko *et al.*, « Characterization of stoichiometric LiNbO₃ grown from melts containing K₂O », *Journal of Applied Physics A*, vol. 56, no 329, p. 103-108, 1993, doi: 10.1007/BF00517674.
- [46] S. Ono, H. Mochizuki, et S. Hirano, « Preparation and Characterization of Amorphous LiNbO₃ Powders from Completely Hydrolyzed Metal Alkoxides », *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 104, n° 1211, p. 599-603, 1996, doi: 10.2109/jcersj.104.599.
- [47] D. H. Jundt, M. M. Fejer, et R. L. Byer, « Optical properties of lithium-rich lithium niobate fabricated by vapor transport equilibration », *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 26, n° 1, p. 135-138, janv. 1990, doi: 10.1109/3.44926.
- [48] H. C. Schweinler, « Ferroelectricity in the Ilmenite Structure », *Phys. Rev.*, vol. 87, n° 1, p. 5-11, juill. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.5.
- [49] J. Safioui, « Nouvelle technique de photo-inscription dans LiNbO₃: autofocalisation contrôlée par effet pyroélectrique », phd thesis, *Université de Franche-Comté*, p. 177, 2010.
- [50] Y. Zhang, « Caractérisation spectroscopique du niobate de lithium sous forme de cristaux massifs et de guides d'onde », phd thesis, *Université Paul Verlaine - Metz*, p.174, 2004.
- [51] G. E. Peterson et A. Carnevale, « ⁹³Nb NMR Linewidths in Nonstoichiometric Lithium Niobate », *J. Chem. Phys.*, vol. 56, n° 10, p. 4848-4851, mai 1972, doi: 10.1063/1.1676960.
- [52] S. C. Abrahams et P. Marsh, « Defect structure dependence on composition in lithium niobate », *Acta Cryst B*, vol. 42, n° 1, Art. n° 1, févr. 1986, doi: 10.1107/S0108768186098567.

- [53] A. Ashkin et J. M. Dziedzic, « Optical Levitation by Radiation Pressure », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 19, n° 8, p. 283-285, oct. 1971, doi: 10.1063/1.1653919.
- [54] I. I. Mazin, O. Jepsen, O. K. Andersen, A. I. Liechtenstein, S. N. Rashkeev, et Y. A. Uspenskii, « Fermi-surface and low-energy excitation spectrum of YBa₂Cu₃O₇ : Role of the Ba-O plane », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 9, p. 5103-5106, mars 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.5103.
- [55] J. Jackel, A. M. Glass, G. E. Peterson, C. E. Rice, D. H. Olson, et J. J. Veselka, « Damage-resistant LiNbO₃ waveguides », *Journal of Applied Physics*, vol. 55, n° 1, p. 269-270, janv. 1984, doi: 10.1063/1.332883.
- [56] M. Wöhlecke, G. Corradi, et K. Betzler, « Optical methods to characterise the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals », *Appl. Phys. B*, vol. 63, n° 4, p. 323-330, oct. 1996, doi: 10.1007/BF01828734.
- [57] E. M. Bourim, C.-W. Moon, S.-W. Lee, V. Sidorkin, et I. K. Yoo, « Pyroelectric electron emission from -Z face polar surface of lithium niobate monodomain single crystal », *J Electroceram*, vol. 17, n° 2, p. 479-485, déc. 2006, doi: 10.1007/s10832-006-0387-y.
- [58] A. Brugère, « Cinétique de formation et stabilité des domaines ferroélectriques créés par un Microscope à Force Atomique : étude de films minces monocristallins de LiTaO₃ en vue d'applications mémoires », phd thesis, *INSA de Lyon*, p.224, 2011.
- [59] I. Mhaouech, « Étude du transport de charges dans le niobate de lithium massif et réalisation de fonctions électro-optiques dans le niobate de lithium périodiquement polarisé », phd thesis, *Université de Lorraine*, p. 246, 2017.
- [60] K. Buse, « Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals I: Models and experimental methods », *Appl Phys B*, vol. 64, n° 3, p. 273-291, mars 1997, doi: 10.1007/s003400050175.
- [61] E. Krätzig et R. Orłowski, « Light induced charge transport in doped LiNbO₃ and LiTaO₃ », *Ferroelectrics*, vol. 27, n° 1, p. 241-244, janv. 1980, doi: 10.1080/00150198008226108.
- [62] K. Buse, U. van Stevendaal, R. Pankrath, et E. Krätzig, « Light-induced charge transport properties of Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆:Ce crystals », *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*, vol. 13, n° 7, p. 1461-1467, juill. 1996, doi: 10.1364/JOSAB.13.001461.
- [63] M. A. Green, « Photovoltaic principles », *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, n° 1, p. 11-17, avr. 2002, doi: 10.1016/S1386-9477(02)00354-5.

- [64] D. Cahen *et al.*, « n-Cu-In-chalcogenide-based photoelectrochemical cells », *Progress in Crystal Growth and Characterization*, vol. 10, p. 263-270, août 1984, doi: 10.1016/0146-3535(84)90043-1.
- [65] D. S. Chemla, « Revue des propriétés optiques non linéaires des cristaux a structure chalcopyrite », *Ann. Télécommun.*, vol. 29, n° 11, p. 563-573, nov. 1974, doi: 10.1007/BF02995854.
- [66] S. M. Sze et M.-K. Lee, « Semiconductor Devices: Physics and Technology », 3rd Edition, n°592, p.225-5945, 2002.
- [67] T. Tafticht, « Analyse et commande d'un système hybride photovoltaïque éolien », phd thesis, *Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières*, p.140-148, 2006.
- [68] C. Honsberg, S. Bowden, et University of New South Wales (Sydney), « Photovoltaics, Volume 1 devices, systems & applications ». *UNSW Photovoltaics Centre*, Australia, 1999.
- [69] S. Petibon, « Nouvelles architectures distribuées de gestion et conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques », phd thesis, *Université Paul Sabatier - Toulouse III*, p.145, 2009.
- [70] R. C. Neville, «Solar Energy Conversion: The Solar Cell». Elsevier, 2eme edition, *College of engineering et technology*, p.426, 1995.
- [71] B. Allard et al., « Composants à semi-conducteur de puissance pour des applications à haute température de fonctionnement », *Journal sur l'enseignement des sciences et technologies de l'information et des systèmes*, vol. 4, pp. 18-19, 2005.
- [72] J. Damon-Lacoste, « Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H / c-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène. », phd thesis, *Ecole Polytechnique X*, p.226, 2007.
- [73] D. Diouf, « Cellules photovoltaïques silicium à hétérojonctions et à structures interdigitée en face arrière », These de doctorat, *Université de Paris-Sud-Paris* ,p.176, 2010.
- [74] R. Lachaume, « Contribution à la caractérisation électrique et à la simulation numérique des cellules photovoltaïques silicium à hétérojonction », phd thesis, *Université de Grenoble*, p.253, 2014.
- [75] V. Gorge, « Caractérisations de matériaux et tests de composants des cellules solaires à base des nitrures des éléments III-V », phd thesis, *Université Paris Sud - Paris XI*, ,p.201, 2012.

[76] K. Emery *et al.*, « Temperature dependence of photovoltaic cells, modules and systems », in *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996*, mai 1996, p. 1275-1278. doi: 10.1109/PVSC.1996.564365.

[77] W. Shockley et H. J. Queisser, « Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells », *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n° 3, p. 510-519, mars 1961, doi: 10.1063/1.1736034.

[78] A. Ricaud, « Photopiles solaires: de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés » *Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes*, 1^{er} édition, p.352, 1997.

[79] J.-F. Lelievre, « Elaboration de SiNx:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques », These de doctorat, *INSA Lyon*, p.197, 2007.

[80] J. Szlufcik et al., « High-efficiency low-cost integral screen-printing multicrystalline silicon solar cells », *J. Solar Energy Materials and Solar Cells* , vol. 74, n° 10, p. 155-163, 2017, doi: 10.1016/S0927-0248(02)00060-0.

[81] L. Saad Hamideche, « Etude des propriétés du matériau ternaire CuInSe₂ à base de Cu de la famille des Chalcopyrites Cu-III-VI₂ », phd thesis, *Université de BADJI MOKHTAR ANNABA*, p.173, 2012.

[82] M. Buffiere, « Synthèse et caractérisation de couches minces de Zn(O,S) pour application au sein des cellules solaires a base de Cu(In,Ga)Se₂ », phd thesis, *Université de Nantes*, p.219, 2011.

[83] D. Abou-Ras, « Structural and chemical analyses of buffer layers in Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells », *Chemistry*, 2005. doi: 10.3929/ethz-a-005129739.

[84] D. H. Shin, J. H. Heo, et S. H. Im, « Recent advances of flexible hybrid perovskite solar cells », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 71, n° 10, p. 593-607, nov. 2017, doi: 10.3938/jkps.71.593.

[85] B. O'Regan et M. Grätzel, « A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films », *Nature*, vol. 353, n° 6346, p. 737-740, oct. 1991, doi: 10.1038/353737a0.

[86] T. Ye, M. Petrović, S. Peng, J. L. K. Yoong, C. Vijila, et S. Ramakrishna, « Enhanced Charge Carrier Transport and Device Performance Through Dual-Cesium Doping in Mixed-Cation Perovskite Solar Cells with Near Unity Free Carrier Ratios », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 3, p. 2358-2368, janv. 2017, doi: 10.1021/acsami.6b12845.

- [87] S. Hegedus et A. Luque, « Achievements and Challenges of Solar Electricity from Photovoltaics », in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, p. 1-38. doi: 10.1002/9780470974704.ch1.
- [88] S. Sharma, K. Jain, et A. Sharma, « Solar Cells: In Research and Applications—A Review », *Materials Sciences and Applications*, vol. 06, p. 1145-1155, janv. 2015, doi: 10.4236/msa.2015.612113.
- [89] M. N. Baibich *et al.*, « Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, n° 21, p. 2472-2475, nov. 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.61.2472.
- [90] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, et W. Zinn, « Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange », *Phys. Rev. B*, vol. 39, n° 7, p. 4828-4830, mars 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.39.4828.
- [91] S. Haid, « Etude Ab – Initio des Propriétés Structurales, Electroniques et Thermodynamiques des Matériaux Doubles Pérovskite », phd Thesis, *University Abdelhamid ibn Said de Mostaganem*, p.140, n° 76, 2019.
- [92] A. Fert, « Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, n° 4, p. 1517-1530, déc. 2008, doi: 10.1103/RevModPhys.80.1517.
- [93] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, et W. Hayes, « Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃ », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 155, n° 1, p. 362-365, mars 1989, doi: 10.1016/0921-4526(89)90530-9.
- [94] M. Julliere, « Tunneling between ferromagnetic films », *Physics Letters A*, vol. 54, n° 3, p. 225-226, sept. 1975, doi: 10.1016/0375-9601(75)90174-7.
- [95] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, et K. H. J. Buschow, « New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, n° 25, p. 2024-2027, juin 1983, doi: 10.1103/PhysRevLett.50.2024.
- [96] J. K. Furdyna, P. Schiffer, Y. Sasaki, S. J. Potashnik, et X. Y. Liu, « Ferromagnetic Semiconductors and Their Nanostructures: New Opportunities and Challenges », in *Optical Properties of Semiconductor Nanostructures*, M. L. Sadowski, M. Potemski, et M. Grynberg, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000, p. 211-224. doi: 10.1007/978-94-011-4158-1_23.

- [97] H. Mathieu, T. Bretagnon, et P. Lefebvre, « Physique des Semi-conducteurs et des Composants Electroniques - Problèmes Résolus », *Collection Sciences Sup- Dunod*, p.200, 2001.
- [98] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [99] L. Boltzmann, « Leçons sur la théorie des gaz. Partie 2 / L. Boltzmann », 1902.
- [100] R. Brendel et D. Bormann, « An infrared dielectric function model for amorphous solids », *Journal of Applied Physics*, vol. 71, n° 1, p. 1, août 1998, doi: 10.1063/1.350737.
- [101] G. F. Bassani et G. Pastori Parravicini, « Electronic states and optical transitions in solids », *Oxford; New York: Pergamon Press*, vol 8, p.300, 1975.
- [102] E. Schrödinger, « Quantisierung als Eigenwertproblem », *Annalen der Physik*, vol. 384, n° 4, p. 361-376, 1926, doi: 10.1002/andp.19263840404.
- [103] M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Annalen der Physik*, vol. 389, n° 20, p. 457-484, 1927, doi: 10.1002/andp.19273892002.
- [104] J. Kohanoff, « Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods », *Cambridge University Press-Amazon France*, p.337, 2006.
- [105] Patrick Lascaux, Raymond Théodor, « Analyse numérique matricielle appliquée à l'art de l'ingénieur », p.636, 2006.
- [106] D. R. Hartree, « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods », *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, n° 1, p. 89-110, janv. 1928, doi: 10.1017/S0305004100011919.
- [107] V. Fock, « Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems », *Z. Physik*, vol. 61, n° 1, p. 126-148, janv. 1930, doi: 10.1007/BF01340294.
- [108] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [109] L. H. Thomas, « On the Capture of Electrons by Swiftly Moving Electrified Particles », *mathematical, physical et engineering sciences*, vol 114, p. 561-576, 1927, doi: 10.1098/RSPA.1927.0058.

- [110] E. Fermi, « Statistical method to determine some properties of atoms », *Cambridge University Press*, vol 36, n° 902, p.602-607, 1927.
- [111] P. a. M. Dirac, « Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom », *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, n° 3, p. 376-385, juill. 1930, doi: 10.1017/S0305004100016108.
- [112] J. P. Perdew et W. Yue, « Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation », *Phys. Rev. B*, vol. 33, n° 12, p. 8800-8802, juin 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.33.8800.
- [113] J. P. Perdew et A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems », *Phys. Rev. B*, vol. 23, n° 10, p. 5048-5079, mai 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [114] B. Ad, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », *Physical review. A, General physics*, vol. 38, n° 6, sept. 1988, doi: 10.1103/physreva.38.3098.
- [115] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [116] C. Adamo et V. Barone, « Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models », *J. Chem. Phys.*, vol. 108, n° 2, p. 664-675, janv. 1998, doi: 10.1063/1.475428.
- [117] M. Ernzerhof, J. P. Perdew, et K. Burke, « Coupling-constant dependence of atomization energies », *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 64, n° 3, p. 285-295, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-461X(1997)64:3<285::AID-QUA2>3.0.CO;2-S.
- [118] H. Zaari, « Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux : cas du ZnTe, CdFe2O4, MgB2. », *university Mohammed V*, n° 2788, p.121, 2015.
- [119] J. C. Slater, « Wave Functions in a Periodic Potential », *Phys. Rev.*, vol. 51, n° 10, p. 846-851, mai 1937, doi: 10.1103/PhysRev.51.846.
- [120] J. C. Slater et K. H. Johnson, « Quantum chemistry and catalysis », *Physics Today*, vol. 27, n° 10, p. 34-41, oct. 1974, doi: 10.1063/1.3128915.
- [121] R. Daudel et A. Pullman, «The World of Quantum Chemistry: Proceedings of the First International Congress of Quantum Chemistry held at Menton », France, July 4–10, 1973, *Springer Science & Business*, p.332, 2011.

- [122] K. Schwarz, P. Blaha, et G. K. H. Madsen, « Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences », *Computer Physics Communications*, vol. 147, n° 1, p. 71-76, août 2002, doi: 10.1016/S0010-4655(02)00206-0.
- [123] K. Schwarz et P. Blaha, « Solid state calculations using WIEN2k », *Computational Materials Science*, vol. 28, n° 2, p. 259-273, oct. 2003, doi: 10.1016/S0927-0256(03)00112-5.
- [124] David J. Singh, Lars Nordström, « Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method », Springer-Verlag, 2006, <https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-29684-5>.
- [125] S. Cottenier, « Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction », *Ghent University*, p. 77, 2004.
- [126] E. Sjöstedt, L. Nordström, et D. J. Singh, « An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method », *Solid State Communications*, vol. 114, p. 15-20, mars 2000, doi: 10.1016/S0038-1098(99)00577-3.
- [127] D. Singh, « Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states », *Phys. Rev. B*, vol. 43, n° 8, p. 6388-6392, mars 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.43.6388.
- [128] G. K. H. Madsen, « Efficient linearization of the augmented plane-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 19, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.195134.
- [129] D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang, « Norm-Conserving Pseudopotentials », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, n° 20, p. 1494-1497, nov. 1979, doi: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.
- [130] D. Vanderbilt, « Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism », *Phys. Rev. B*, vol. 41, n° 11, p. 7892-7895, avr. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
- [131] G. Kresse et D. Joubert, « From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method », *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 1758, janv. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [132] V. I. Anisimov, « Electronic structure of strongly correlated materials », *AIP Conference Proceedings*, vol. 1297, n° 1, p. 3-134, nov. 2010, doi: 10.1063/1.3518902.
- [133] A. D. Becke et E. R. Johnson, « A simple effective potential for exchange », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, n° 22, p. 221101, juin 2006, doi: 10.1063/1.2213970.

- [134] A. D. Becke et M. R. Roussel, « Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model », *Phys. Rev. A*, vol. 39, n° 8, p. 3761-3767, avr. 1989, doi: 10.1103/PhysRevA.39.3761.
- [135] F. Tran et P. Blaha, « Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 22, p. 226401, juin 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [136] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, et S. B. Trickey, « Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems », *Computer Physics Communications*, vol. 59, n° 2, p. 399-415, juin 1990, doi: 10.1016/0010-4655(90)90187-6.
- [137] D. K. Schwarz, « An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties », *Materials Science and Engineering*, p. 295, 2019.
- [138] N. Vulliermet, « Investigation théorique du mécanisme de physisorption : application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité », *University of Geneva*, p.128, 2000, doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:98.
- [139] J. D. Joannopoulos et M. L. Cohen, « Electronic charge densities for ZnS in the wurtzite and zinblende structures », *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 6, n° 9, p. 1572-1585, mai 1973, doi: 10.1088/0022-3719/6/9/015.
- [140] R. A. Evarestov et V. P. Smirnov, « Special points of the brillouin zone and their use in the solid state theory », *physica status solidi (b)*, vol. 119, n° 1, p. 9-40, 1983, doi: 10.1002/pssb.2221190102.
- [141] D. J. Chadi et M. L. Cohen, « Special Points in the Brillouin Zone », *Phys. Rev. B*, vol. 8, n° 12, p. 5747-5753, déc. 1973, doi: 10.1103/PhysRevB.8.5747.
- [142] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, « Special points for Brillouin-zone integrations », *Phys. Rev. B*, vol. 13, n° 12, p. 5188-5192, juin 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [143] G. K. H. Madsen et D. J. Singh, « BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities », *Computer Physics Communications*, vol. 175, n° 1, p. 67-71, juill. 2006, doi: 10.1016/j.cpc.2006.03.007.
- [144] Y. Aray, J. Rodriguez, et D. Vega, « An implementation of the atoms in molecules theory to the FPLAPW method », *Computer Physics Communications*, vol. 143, n° 3, p. 199-212, mars 2002, doi: 10.1016/S0010-4655(01)00428-3.
- [145] J. G. Lee, « Computational Materials Science: An Introduction », Second Edition, 2e éd. *Boca Raton: CRC Press*, p. 376, 2016. doi: 10.1201/9781315368429.

- [146] Y. Xu, « Ferroelectric Materials and Their Applications », North-Holland, *University of California*, p.339, 1991.
- [147] M. A. Fakhri, M. J. AbdulRazzaq, A. A. Alwahib, et W. H. Muttlak, « Theoretical study of a pure LinbO3/Quartz waveguide coated gold nanorods using supercontinuum laser source », *Optical Materials*, vol. 109, p. 110363, nov. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110363.
- [148] P. Günter, « Theoretical study of a pure LinbO3/Quartz waveguide coated gold nanorods using supercontinuum laser source », *Nonlinear Optical Effects and Materials*: Springer, p. 1-5, 2000,. doi: 10.1007/978-3-540-49713-4_1.
- [149] M. A. Baghban, « Integrated Nanophotonic Devices in Lithium Niobate », *School of Engineering Sciences (SCI), Applied Physics, Quantum and Biophotonics*, p. 92, 2018.
- [150] D. W. Branch *et al.*, « Investigation of a Solid-State Tuning Behavior in Lithium Niobate », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 67, n° 2, p. 365-373, févr. 2020, doi: 10.1109/TUFFC.2019.2944174.
- [151] J. Dai, R. Xu, Y.-S. Lin, et C.-H. Chen, « Tunable electromagnetic characteristics of suspended nanodisk metasurface », *Optics Laser Technology*, vol. 128, p. 106214, août 2020, doi: 10.1016/j.optlastec.2020.106214.
- [152] P. K. Anand Prem et A. Chakrapani, « A Millimeter-Wave Generation Scheme Based on Frequency Octupling Using LiNbO3 Mach–Zehnder Modulator », *Natl. Acad. Sci. Lett.*, vol. 42, n° 5, p. 401-406, oct. 2019, doi: 10.1007/s40009-018-0766-3.
- [153] P. J. Turner *et al.*, Éd., « 5 GHz Band n79 wideband microacoustic filter using thin lithium niobate membrane », *Electronics Letters*, vol 7, p. 942-943, n° 17, 2019, doi: 10.1049/el.2019.1658.
- [154] M. Bazzan et C. Sada, « Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications », *Applied Physics Reviews*, vol. 2, n° 4, p. 040603, déc. 2015, doi: 10.1063/1.4931601.
- [155] I. Bolesta *et al.*, « Optical Properties of LiNbO₃-Ag Nanocomposites », *Acta Phys. Pol. A*, vol. 133, n° 4, p. 860-863, avr. 2018, doi: 10.12693/APhysPolA.133.860.
- [156] A. Dhar et A. Mansingh, « Optical properties of reduced lithium niobate single crystals », *Journal of Applied Physics*, vol. 68, n° 11, p. 5804-5809, déc. 1990, doi: 10.1063/1.346951.

- [157] H. Xu *et al.*, « Stability of intrinsic defects and defect clusters in LiNbO₃ from density functional theory calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 78, n° 17, p. 174103, nov. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.174103.
- [158] C. Thierfelder, S. Sanna, A. Schindlmayr, et W. G. Schmidt, « Do we know the band gap of lithium niobate? », *Phys. Status Solidi (c)*, vol. 7, n° 2, p. 362-365, févr. 2010, doi: 10.1002/pssc.200982473.
- [159] Y. Ma *et al.*, « Electronic structures and optical properties of Fe/Co-doped cubic BaTiO₃ ceramics », *Ceramics International*, vol. 45, n° 5, p. 6303-6311, avr. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.12.113.
- [160] H. Salehi, S. M. Hosseini, et N. Shahtahmasebi, « The effects of Ni on structural and electronic properties of BaTiO₃ ceramic », *Ceramics International*, vol. 30, n° 1, p. 81-85, janv. 2004, doi: 10.1016/S0272-8842(03)00066-X.
- [161] J. P. Perdew *et al.*, « Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 11, p. 6671-6687, sept. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.6671.
- [162] O. K. Andersen, « Linear methods in band theory », *Phys. Rev. B*, vol. 12, n° 8, p. 3060-3083, oct. 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.12.3060.
- [163] K. Toyoura, M. Ohta, A. Nakamura, et K. Matsunaga, « First-principles study on phase transition and ferroelectricity in lithium niobate and tantalate », *Journal of Applied Physics*, vol. 118, n° 6, p. 064103, août 2015, doi: 10.1063/1.4928461.
- [164] X. Liu, W. Que, Y. He, et H. Zhou, « A first-principle study on the electronic properties of substitutionally Cu (I, II)-doped LiNbO₃ », *J. Adv. Dielect.*, vol. 08, n° 01, p. 1820002, févr. 2018, doi: 10.1142/S2010135X18200023.
- [165] S. Dahbi, N. Tahiri, O. El Bounagui, et H. Ez-Zahraouy, « Electronic, optical, and thermoelectric properties of perovskite BaTiO₃ compound under the effect of compressive strain », *Chemical Physics*, vol. 544, p. 111105, avr. 2021, doi: 10.1016/j.chemphys.2021.111105.
- [166] A. G. El Hachimi, M. L. Ould NE, A. El Yousfi, A. Benyoussef, et A. El Kenz, « Enhancing optical absorption in visible light of ZnO co-doped with europium and promethium by first-principles study through modified Becke and Johnson potential scheme », *Journal of Rare Earths*, vol. 37, n° 4, p. 416-421, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jre.2018.08.011.

- [167] A. S. Hassanien et A. Akl, « Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films », *Superlattices and Microstructures*, vol. 89C, p. 153-169, janv. 2016, doi: 10.1016/j.spmi.2015.10.044.
- [168] B. D. Vezbicke, S. Patel, B. E. Davis, et D. P. Birnie III, « Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system », *physica status solidi (b)*, vol. 252, n° 8, p. 1700-1710, 2015, doi: 10.1002/pssb.201552007.
- [169] J. B. Coulter et D. P. Birnie III, « Assessing Tauc Plot Slope Quantification: ZnO Thin Films as a Model System », *physica status solidi (b)*, vol. 255, n° 3, p. 1700393, 2018, doi: 10.1002/pssb.201700393.
- [170] Perdew *et al.*, « Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation », *Phys Rev B Condens Matter*, vol. 46, n° 11, p. 6671-6687, sept. 1992, doi: 10.1103/physrevb.46.6671.
- [171] J. Heyd, G. E. Scuseria, et M. Ernzerhof, « Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential », *J. Chem. Phys.*, vol. 118, n° 18, p. 8207-8215, mai 2003, doi: 10.1063/1.1564060.
- [172] M. A. Blanco, E. Francisco, et V. Luaña, « GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model », *Computer Physics Communications*, vol. 158, n° 1, p. 57-72, mars 2004, doi: 10.1016/j.comphy.2003.12.001.
- [173] I. Hamideddine, H. Zitouni, N. Tahiri, O. El Bounagui, et H. Ez-Zahraouy, « A DFT study of the electronic structure, optical, and thermoelectric properties of halide perovskite $\text{KGeI}_{3-x}\text{Br}_x$ materials: photovoltaic applications », *Appl. Phys. A*, vol. 127, n° 6, p. 443, mai 2021, doi: 10.1007/s00339-021-04600-y.
- [174] Z. W. Huang, Y. H. Zhao, H. Hou, et P. D. Han, « Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Mg_2Si and Al_2Y phases from first-principles calculations », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, n° 7, p. 1075-1081, avr. 2012, doi: 10.1016/j.physb.2011.12.132.
- [175] M. Choi, F. Oba, et I. Tanaka, « Electronic and structural properties of the oxygen vacancy in BaTiO_3 », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, n° 17, p. 172901, avr. 2011, doi: 10.1063/1.3583460.
- [176] M. Houmad, H. Zaari, A. Benyoussef, A. El Kenz, et H. Ez-Zahraouy, « Optical conductivity enhancement and band gap opening with silicon doped graphene », *Carbon*, vol. 94, p. 1021-1027, nov. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.07.033.

- [177] G. A. Slack, « The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals », in *Solid State Physics*, vol. 34, H. Ehrenreich, F. Seitz, et D. Turnbull, Éd. Academic Press, 1979, p. 1-71. doi: 10.1016/S0081-1947(08)60359-8.
- [178] R. Berman, « Thermal conduction in solids », *Oxford [Eng.]: Clarendon Press*, p. 179-186, 1976.
- [179] C. L. Julian, « Theory of Heat Conduction in Rare-Gas Crystals », *Phys. Rev.*, vol. 137, n° 1A, p. A128-A137, janv. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.137.A128.
- [180] D. Shrivastava et S. P. Sanyal, « Theoretical study of structural, electronic, phonon and thermoelectric properties of KScX (X=Sn and Pb) and KYX (X=Si and Ge) half-Heusler compounds with 8 valence electrons count », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 784, p. 319-329, mai 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.050.
- [181] H. Kara, M. Upadhyay Kahaly, et K. Özdoğan, « Thermoelectric response of quaternary Heusler compound CrVNbZn », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 735, p. 950-958, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.022.
- [182] R. B. Behram *et al.*, « Theoretical investigation of mechanical, optoelectronic and thermoelectric properties of BiGaO₃ and BiInO₃ compounds », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 41, p. 297-303, janv. 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.09.010.
- [183] S. Ahmad, R. Ahmad, M. Bilal, et N. U. Rehman, « DFT studies of thermoelectric properties of R–Au intermetallics at 300 K », *Journal of Rare Earths*, vol. 36, n° 2, p. 197-202, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jre.2017.08.004.
- [184] K. Berriah *et al.*, « Theoretical investigation of electronic performance, half-metallicity, and magnetic properties of Cr-substituted BaTe », *J. Comput. Electron.*, vol. 17, n° 3, p. 909-919, sept. 2018, doi: 10.1007/s10825-018-1192-y.
- [185] M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, et R. A. de Groot, « Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, n° 2, p. 315-378, avr. 2008, doi: 10.1103/RevModPhys.80.315.
- [186] Q. Mahmood, S. M. Alay-e-Abbas, M. Hassan, et N. A. Noor, « First-principles evaluation of Co-doped ZnS and ZnSe ferromagnetic semiconductors », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. PB, n° 688, p. 899-907, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.07.302.
- [187] M. M. Obeid, S. J. Edrees, et M. M. Shukur, « Synthesis and characterization of pure and cobalt doped magnesium oxide nanoparticles: Insight from experimental and

theoretical investigation », *Superlattices and Microstructures*, vol. 122, p. 124, 2018, doi: 10.1016/j.spmi.2018.08.015

[188] D. Saikia et J. P. Borah, « Ferromagnetic ordering in chemically synthesized ZnS:Mn diluted magnetic semiconductor: A density functional theory explanation », *Physics Letters A*, vol. 381, p. 3743-3746, nov. 2017, doi: 10.1016/j.physleta.2017.09.018.

[189] K. Sato *et al.*, « First-principles theory of dilute magnetic semiconductors », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, n° 2, p. 1633-1690, mai 2010, doi: 10.1103/RevModPhys.82.1633.

[190] S. Sanna et W. G. Schmidt, « LiNbO₃ surfaces from a microscopic perspective », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 29, n° 41, p. 413001, sept. 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa818d.

[191] V. Saleev et A. Shipilova, « First-principles calculations of LiNbO₃ optical properties: From far-infrared to ultraviolet », *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 32, n° 05, p. 1850063, févr. 2018, doi: 10.1142/S021798491850063X.

[192] A. Tatarenko, V. Gheevarghese, G. Srinivasan, et O. Antonenkov, « Microwave magnetoelectric effects in ferrite—piezoelectric composites and dual electric and magnetic field tunable filters », *Journal of Electroceramics*, vol. 24, p. 5-9, févr. 2010, doi: 10.1007/s10832-007-9382-1.

[193] D. L. Staebler, W. J. Burke, W. Phillips, et J. J. Amodei, « Multiple storage and erasure of fixed holograms in Fe-doped LiNbO₃ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, n° 4, p. 182-184, févr. 1975, doi: 10.1063/1.88108.

[194] B. J. Prakash et S. Buddhudu, « Synthesis and characterization of Mn²⁺:LiNbO₃ nano-particles by co-precipitation method », *APPL PHYS*, vol. 51, p. 6, 2013.

[195] C. Chen *et al.*, « Strong d-d electron interaction inducing ferromagnetism in Mn-doped LiNbO₃ », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 2, p. 764-768, nov. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.230.

[196] L. Lin *et al.*, « Magnetism and optical properties of LiNbO₃ doped with (Fe,Ni,Ga): First-principles calculations », *Journal of Applied Physics*, vol. 130, n° 5, p. 053901, août 2021, doi: 10.1063/5.0057498.

[197] J. Liu, A. Liu, Y. Chen, X. Tu, et Y. Zheng, « Growth and optical properties of Pr-Mg co-doped LiNbO₃ crystal using Bridgman method », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 624, p. 413419, janv. 2022, doi: 10.1016/j.physb.2021.413419.

- [198] S. Sanna, C. Dues, et W. G. Schmidt, « Modeling atomic force microscopy at LiNbO₃ surfaces from first-principles », *Computational Materials Science*, vol. 103, p. 145-150, juin 2015, doi: 10.1016/j.commatsci.2015.03.025.
- [199] C. H. Kwak, G. Y. Kim, et B. Javidi, « Volume holographic optical encryption and decryption in photorefractive LiNbO₃:Fe crystal », *Optics Communications*, vol. 437, p. 95-103, avr. 2019, doi: 10.1016/j.optcom.2018.12.049.
- [200] C. Lu, X. Qi, Y. Cai, et Y. Gao, « Study of the scattered light with the strip beam incident to the LiNbO₃:Fe crystal », *Optik*, vol. 181, p. 1163-1168, mars 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.12.128.
- [201] S. M. Hosseini, T. Movlaroooy, et A. Kompany, « First-principles study of the optical properties of PbTiO₃ », *Eur. Phys. J. B*, vol. 46, n° 4, p. 463-469, août 2005, doi: 10.1140/epjb/e2005-00275-3.
- [202] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, et L. D. Marks, « WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids », *J. Chem. Phys.*, vol. 152, n° 7, p. 074101, févr. 2020, doi: 10.1063/1.5143061.
- [203] J. D. Pack et H. J. Monkhorst, « “Special points for Brillouin-zone integrations”---a reply », *Phys. Rev. B*, vol. 16, n° 4, p. 1748-1749, août 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.16.1748.
- [204] S. K. Tripathy et G. Sahu, « Ground state properties of LiNbO₃ from first-principles calculations », *AIP Conference Proceedings*, Vol 1675, p. 020005, 2015, doi: 10.1063/1.4929163.
- [205] M. Veithen et Ph. Ghosez, « First-principles study of the dielectric and dynamical properties of lithium niobate », *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 21, p. 214302, mai 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.214302.
- [206] Q. Li, B. Wang, C. H. Woo, H. Wang, et R. Wang, « First-principles study on the formation energies of intrinsic defects in LiNbO₃ », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, n° 7, p. 1336-1340, juill. 2007, doi: 10.1016/j.jpcs.2007.02.035.
- [207] D. Koelling et B. N. Harmon, « A technique for relativistic spin-polarised calculations », *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 10, n° 16, p. 3107-3114, août 1977, doi: 10.1088/0022-3719/10/16/019.
- [208] F. Tran et P. Blaha, « Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 22, p. 226401, juin 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.

- [209] F. D. Murnaghan, « The Compressibility of Media under Extreme Pressures », *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 30, n° 9, p. 244-247, sept. 1944.
- [210] V. I. Zubov, N. P. Tretiakov, J. N. Teixeira Rabelo, et J. F. Sanchez Ortiz, « Calculations of the thermal expansion, cohesive energy and thermodynamic stability of a Van der Waals crystal - fullerene C60 », *Physics Letters A*, vol. 194, n° 3, p. 223-227, oct. 1994, doi: 10.1016/0375-9601(94)91288-2.
- [211] K. Sato, P. H. Dederics, et H. Katayama-Yoshida, « Curie temperatures of III-V diluted magnetic semiconductors calculated from first principles », *EPL*, vol. 61, n° 3, p. 403, févr. 2003, doi: 10.1209/epl/i2003-00191-8.
- [212] A. Djelal, K. Chaibi, N. Tari, K. Zitouni, et A. Kadri, « Ab-initio DFT-FP-LAPW/TB-mBJ/LDA-GGA investigation of structural and electronic properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ alloys in Würtzite, Rocksalt and Zinc-Blende phases », *Superlattices and Microstructures*, vol. 109, p. 81-98, sept. 2017, doi: 10.1016/j.spmi.2017.04.041.
- [213] J. Castillo-Torres, « Optical absorption edge analysis for zinc-doped lithium niobate », *Optics Communications*, vol. 290, p. 107-109, mars 2013, doi: 10.1016/j.optcom.2012.10.067.
- [214] null Soulen Jr RJ *et al.*, « Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact », *Science*, vol. 282, n° 5386, p. 85-88, oct. 1998, doi: 10.1126/science.282.5386.85.
- [215] O. Hamidane, A. Meddour, et B. Ch, « First-Principle Predictions of Electronic Properties and Half-Metallic Ferromagnetism in Vanadium-Doped Rock-Salt CaS », *Journal of Electronic Materials*, vol. 48, mars 2019, doi: 10.1007/s11664-019-07087-9.
- [216] K. L. Yao, G. Y. Gao, Z. L. Liu, et L. Zhu, « Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudopotential study », *Solid State Communications*, vol. 133, n° 5, p. 301-304, févr. 2005, doi: 10.1016/j.ssc.2004.11.016.
- [217] G. Y. Gao, K. L. Yao, E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu, et J. L. Jiang, « Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaS from first principles », *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 17, p. 174442, mai 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.174442.
- [218] B. Doumi *et al.*, « First-principle investigation of half-metallic ferromagnetism in octahedrally bonded Cr-doped rock-salt SrS, SrSe, and SrTe », *The European Physical Journal B*, vol. 88, avr. 2015, doi: 10.1140/epjb/e2015-50746-9.
- [219] B. Doumi, A. Mokaddem, F. Dahmane, A. Sayede, et A. Tadjer, « A novel theoretical design of electronic structure and half-metallic ferromagnetism in the 3d (V)-

doped rock-salts SrS, SrSe, and SrTe for spintronics », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 112, p. 92328-92334, oct. 2015, doi: 10.1039/C5RA16507E.

[220] Z. Zarhri *et al.*, « Synthesis, structural and crystal size effect on the optical properties of sprayed TiO₂ thin films: Experiment and DFT TB-mbj », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 819, p. 153010, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153010.

[221] F. Elfatouaki, O. Farkad, E. A. Ibnouelghazi, D. Abouelaoulim, et A. Outzourhit, « Electronic and optical properties of CsGeX₂M (X, M=Br, Cl, I) perovskites for solar cell applications: First-principles study using PBE and TB-mBJ potentials », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 143, p. 106488, juin 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2022.106488.

[222] M. Ziati et H. Ez-Zahraouy, « Theoretical Investigation of Structural, Electronic Properties and Half-Metallic Ferromagnetism in Ca_{1-x}Ti_xS ternary alloys », *J Supercond Nov Magn*, vol. 34, n° 5, p. 1441-1452, mai 2021, doi: 10.1007/s10948-021-05836-8.

[223] Q. Mahmood, M. Hassan, M. A. Faridi, B. Sabir, G. Murtaza, et A. Mahmood, « The study of electronic, elastic, magnetic and optical response of Zn_{1-x}Ti_xY (Y=S, Se) through mBJ potential », *Current Applied Physics*, vol. 16, n° 5, p. 549-561, mai 2016, doi: 10.1016/j.cap.2016.03.002.

[224] H. B. Abdallah, W. Ouerghui, et K. B. Saad, « Ab Initio Study of Structural, Electronic, and Magnetic Properties of AIII_{1-x}AIII_{1-x}Mn_xBVI: In_{1-x}Mn_xS -Diluted Magnetic Semiconductor », *J Supercond Nov Magn*, vol. 31, n° 7, p. 2089-2097, juill. 2018, doi: 10.1007/s10948-017-4431-8.

[225] Z. Bordjiba, A. Meddour, et C. Bourouis, « A Systematic Study of Structural, Magneto-Electronic and Thermodynamic Properties of Mg_{1-x}Cr_xSe DMS Alloys in the Rock-Salt Phase for Spintronic Applications », *J. Electron. Mater.*, vol. 48, n° 5, p. 3248-3260, mai 2019, doi: 10.1007/s11664-019-07043-7.

[226] A. Sadoc, C. de Graaf, et R. Broer, « Quantum chemical study of the nature of the ground state and the pressure-induced spin transition in CaFeO₃ », *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 16, p. 165116, avr. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.165116.

[227] E. Brück, N. T. Trung, Z. Q. Ou, et K. H. J. Buschow, « Enhanced magnetocaloric effects and tunable thermal hysteresis in transition metal pnictides », *Scripta Materialia*, vol. 67, n° 6, p. 590-593, sept. 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.04.037.

- [228] A. Wasiela, Y. Merle d'Aubigné, J. E. Nicholls, D. E. Ashenford, et B. Lunn, « Magnetic tuning of the exciton binding energy and band-offsets determination in a CdTe/Cd_{1-x}MnxTe superlattice », *Solid State Communications*, vol. 76, n° 3, p. 263-268, oct. 1990, doi: 10.1016/0038-1098(90)90834-X.
- [229] S. Sanvito, P. Ordejón, et N. A. Hill, « First-principles study of the origin and nature of ferromagnetism (Ga,Mn)As », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 16, p. 165206, avr. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.165206.
- [230] Q. Mahmood, S. M. Alay-e-Abbas, M. Yaseen, A. Mahmood, M. Rashid, et N. A. Noor, « Theoretical Investigation of Half-metallic Ferromagnetism in Mg_{0.75}Ti_{0.25}Y (Y = S, Se, Te) Alloys by Using DFT-mBJ Studies », *J Supercond Nov Magn*, vol. 29, n° 5, p. 1387-1397, mai 2016, doi: 10.1007/s10948-016-3434-1.
- [231] Z. Abdelli, A. Meddour, C. Bourouis, et M. H. Gous, « Theoretical Investigation of the Electronic Structure and Magnetic Properties in Ferromagnetic Rock-Salt and Zinc Blende Structures of 3d (V)-Doped MgS », *Journal of Elec Materi*, vol. 48, n° 6, p. 3794-3804, juin 2019, doi: 10.1007/s11664-019-07112-x.
- [232] M. A. Blanco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, et R. Franco, « Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃ », *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 368, p. 245-255, sept. 1996, doi: 10.1016/S0166-1280(96)90571-0.
- [233] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, et A. M. Pendás, « First-principles study of the rocksalt--cesium chloride relative phase stability in alkali halides », *Phys. Rev. B*, vol. 66, n° 14, p. 144112, oct. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.144112.
- [234] J.-P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, 2e éd. Cambridge: Cambridge University Press, 2000, 2nd edition, doi: 10.1017/CBO9781139164467.
- [235] E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, A. M. Pendás, et A. Costales, « Quantum-Mechanical Study of Thermodynamic and Bonding Properties of MgF₂ », *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, n° 9, p. 1595-1601, févr. 1998, doi: 10.1021/jp972516j.
- [236] E. Francisco, M. A. Blanco, et G. Sanjurjo, « Atomistic simulation of SrF₂ polymorphs », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 9, p. 094107, janv. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.094107.
- [237] R. Hill, « The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate », *Proc. Phys. Soc. A*, vol. 65, n° 5, p. 349-354, mai 1952, doi: 10.1088/0370-1298/65/5/307.

- [238] H. Fu, W. Liu, et T. Gao, « Structural, elastic and thermodynamic properties of Ti₂SC » *J. Bull Mater Sci*, vol 34, p. 9,2012, //doi.org/10.1007/s12034-011-0367-y.
- [239] X. Wang *et al.*, « Structural, electronic, magnetic, half-metallic, mechanical, and thermodynamic properties of the quaternary Heusler compound FeCrRuSi: A first-principles study », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, nov. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-16324-2.
- [240] E. N. Miranda et G. Mora-Barzaga, « How Good Is the Debye Model for Nanocrystals? », *JMP*, vol. 10, n° 06, p. 601-612, 2019, doi: 10.4236/jmp.2019.106042.
- [241] A. A. Belik, T. Furubayashi, H. Yusa, et E. Takayama-Muromachi, « Perovskite, LiNbO₃, Corundum, and Hexagonal Polymorphs of (In_{1-x}M_x)MO₃ », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 24, p. 9405-9412, juin 2011, doi: 10.1021/ja2010362.
- [242] D. Xue et X. He, « Dopant occupancy and structural stability of doped lithium niobate crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 6, p. 064113, févr. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.064113.
- [243] R. K. Choubey *et al.*, « Optical properties of MgO doped LiNbO₃ single crystals », *Optical Materials*, vol. 28, n° 5, p. 467-472, avr. 2006, doi: 10.1016/j.optmat.2005.04.007.
- [244] G. Yang, Y. Kong, W. Hou, et Q. Yan, « Heating behavior and crystal growth mechanism in microwave field », *J Phys Chem B*, vol. 109, n° 4, p. 1371-1379, févr. 2005, doi: 10.1021/jp0470905.
- [245] B. Yu *et al.*, « Synthesis and nonlinear optical properties of single-crystalline KNb₃O₈nanowires », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 8, p. 085704, févr. 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/8/085704.
- [246] V. Caciuc, A. V. Postnikov, et G. Borstel, « Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO₃ », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 13, p. 8806-8813, avr. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.8806.
- [247] K. Parlinski, Z. Q. Li, et Y. Kawazoe, « Ab initio calculations of phonons in LiNbO₃ », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 1, p. 272-278, janv. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.272.
- [248] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, et H. Arakawa, « Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst », *Nature*, vol. 414, n° 6864, p. 625-627, déc. 2001, doi: 10.1038/414625a.

- [249] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et Y. Taga, « Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides », *Science*, vol. 293, n° 5528, p. 269-271, juill. 2001, doi: 10.1126/science.1061051.
- [250] M. Nakamura *et al.*, « Photovoltaic effect and photoconductivity in Sc-doped near-stoichiometric LiNbO₃ crystals », *Optical Materials*, vol. 31, n° 2, p. 280-283, oct. 2008, doi: 10.1016/j.optmat.2008.04.004.
- [251] M. Zhang *et al.*, « One-dimensional steady-state bright photovoltaic solitons in LiNbO₃:Fe crystal with background illumination », *Optik*, vol. 121, n° 6, p. 575-580, mars 2010, doi: 10.1016/j.ijleo.2008.09.020.
- [252] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, « WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties », 2th Edition, *Vienna University of Technology - Scientific Research Publishing*, 2001.
- [253] M. Rizwan *et al.*, « Band gap modulation effect on electronic and optical properties in PbTiO₃ under stress: a DFT study », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 88, n° 1, Art. n° 1, oct. 2019, doi: 10.1051/epjap/2019190178.
- [254] R. Hernández-Molina *et al.*, « Synthesis by wet chemistry and characterization of LiNbO₃ nanoparticles », *Superficies y vacío*, vol. 28, n° 4, p. 115-118, 2015.
- [255] F. Dutto, C. Raillon, K. Schenk, et A. Radenovic, « Nonlinear optical response in single alkaline niobate nanowires », *Nano Lett*, vol. 11, n° 6, p. 2517-2521, juin 2011, doi: 10.1021/nl201085b.
- [256] S. S. A. Gillani *et al.*, « Effect of magnesium doping on band gap and optical properties of SrZrO₃ perovskite: A first-principles study », *Optik*, vol. 191, p. 132-138, août 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.05.099.
- [257] M. Rizwan, A. Ali, Z. Usman, N. R. Khalid, H. B. Jin, et C. B. Cao, « Structural, electronic and optical properties of copper-doped SrTiO₃ perovskite: A DFT study », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 552, p. 52-57, janv. 2019, doi: 10.1016/j.physb.2018.09.022.
- [258] F. Birch, « Finite Elastic Strain of Cubic Crystals », *Phys. Rev.*, vol. 71, n° 11, p. 809-824, juin 1947, doi: 10.1103/PhysRev.71.809.
- [259] Dhar A and Mansingh A, « Optical properties of reduced lithium niobate single crystals », vol 68, *J. Appl. Phys.* 68, p.5804,1990, /doi: /10.1063/1.346951 .

- [260] S. Mamoun, A. E. Merad, et L. Guilbert, « Energy band gap and optical properties of lithium niobate from ab initio calculations », *Computational Materials Science*, vol. 79, p. 125-131, nov. 2013, doi: 10.1016/j.commatsci.2013.06.017.
- [261] M. Rizwan, S. Anam, M. Farman, A. Akgul, et M. Uzma, « Role of Zn in modification of electronic and optical properties of c-SrZrO₃: a computational insight », *Phys. Scr.*, vol. 95, n° 8, p. 085212, juill. 2020, doi: 10.1088/1402-4896/ab9f7b.
- [262] M. Rizwan *et al.*, « Electronic and optical behaviour of lanthanum doped CaTiO₃ perovskite », *Mater. Res. Express*, vol. 7, n° 1, p. 015920, janv. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab6802.
- [263] M. Rizwan *et al.*, « A computational insight of electronic and optical properties of Cd-doped BaZrO₃ », *Chinese Journal of Physics*, vol. 66, p. 318-326, août 2020, doi: 10.1016/j.cjph.2020.04.022.
- [264] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A. Reshak, et H. Baltach, « Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure », *Computational Materials Science*, vol. 38, p. 29, janv. 2006.
- [265] M. Rizwan *et al.*, « Putting DFT to trial: For the exploration to correlate structural, electronic and optical properties of M-doped (M = Group I, II, III, XII, XVI) lead free high piezoelectric c-BiAlO₃ », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 264, p. 114959, févr. 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114959.
- [266] H. Absike, H. Labrim, B. Hartiti, K. Douhou, et H. Ez-Zahraouy, « Ab initio calculations on electronic, optical, and thermoelectric properties of (Si, Pb) (co)-doped ZnS for solar cell device applications », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 132, p. 10-17, sept. 2019, doi: 10.1016/j.jpcs.2019.03.030.
- [267] M. Rizwan *et al.*, « Tailoring Electronic and Optical Properties of LaAlO₃ by Cu Inclusion: A DFT Study », *Canadian Journal of Physics*, vol. 99, mars 2020, doi: 10.1139/cjp-2019-0558.
- [268] M. Rizwan *et al.*, « A computational study to explore the effects of copper doping concentration on phase stability, electronic band structure and optical properties of CsSrF₃ fluoro-perovskite », *Molecular Physics*, vol. 119, n° 9, p. e1892226, mai 2021, doi: 10.1080/00268976.2021.1892226.
- [269] D. Amoroso, A. Cano, et P. Ghosez, « First-principles study of (Ba,Ca)TiO₃ and Ba(Ti,Zr)O₃ solid solutions », *Phys. Rev. B*, vol. 97, n° 17, p. 174108, mai 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.174108.

- [270] H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, et H. Hosono, « Wide gap p-type degenerate semiconductor: Mg-doped LaCuOSe », *Thin Solid Films*, vol. 445, n° 2, p. 304-308, déc. 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)01173-8.
- [271] S. L. Schafforz, G. Nordendorf, G. Nava, L. Lucchetti, et A. Lorenz, « Formation of relocatable umbilical defects in a liquid crystal with positive dielectric anisotropy induced via photovoltaic fields », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 307, p. 112963, juin 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112963.
- [272] Z. Zan, D. Wang, F. Li, L. Shi, et W. Yan, « Impact of the crystal orientation of LiNbO₃:Fe on the dynamic behaviors of the particles trapped through the photovoltaic tweezer », *Optics Communications*, vol. 457, p. 124727, févr. 2020, doi: 10.1016/j.optcom.2019.124727.
- [273] D. Koller, F. Tran, et P. Blaha, « Improving the modified Becke-Johnson exchange potential », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 15, p. 155109, avr. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.155109.
- [274] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, et J. L. Balduz, « Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, n° 23, p. 1691-1694, déc. 1982, doi: 10.1103/PhysRevLett.49.1691.
- [275] Y. Ms, M. G, et K. Rma, « Ab-initio study of Li based chalcopyrite compounds LiGaX₂ (X = S, Se, Te) in tetragonal symmetry: A class of future materials for optoelectronic applications », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 18, n° 10, p. 1113-1121, 2018.
- [276] M. Ziati et H. Ez-Zahraouy, « Theoretical investigation of electronic, optical and thermoelectric properties of tellurium doped barium titanate (BTO) through modified Becke – Johnson exchange potential », *Optik*, vol. 231, p. 166440, avr. 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.166440.
- [277] H. Absike, M. Hajji, H. Labrim, A. Abbassi, et H. Ez-Zahraouy, « Electronic, electrical and optical properties of Ag doped CuO through modified Becke-Johnson exchange potential », *Superlattices and Microstructures*, vol. 127, déc. 2017, doi: 10.1016/j.spmi.2017.12.038.
- [278] V. Mishra *et al.*, « Electronic and optical properties of BaTiO₃ across tetragonal to cubic phase transition: An experimental and theoretical investigation », *Journal of Applied Physics*, vol. 122, n° 6, p. 065105, août 2017, doi: 10.1063/1.4997939.
- [279] F. N. C. Anyaegbunam et C. Augustine, « A STUDY OF OPTICAL BAND GAP AND ASSOCIATED URBACH ENERGY TAIL OF CHEMICALLY DEPOSITED

METAL OXIDES BINARY THIN FILMS », *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 13, p. 847-856, sept. 2018.

[280] J. Melsheimer et D. Ziegler, « Band gap energy and Urbach tail studies of amorphous, partially crystalline and polycrystalline tin dioxide », *Thin Solid Films*, vol. 129, n° 1, p. 35-47, juill. 1985, doi: 10.1016/0040-6090(85)90092-6.

[281] S. J. Ikhmayies et R. N. Ahmad-Bitar, « A study of the optical bandgap energy and Urbach tail of spray-deposited CdS:In thin films », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 2, n° 3, p. 221-227, juill. 2013, doi: 10.1016/j.jmrt.2013.02.012.

Publications:

- **I. Ait brahim, N. Bekkioui, R. Lamouri, M. Tahiri & H. Ez-Zahraouy** :*Ab initio Calculations on the Electronic Properties of Fe-doped LiNbO₃ Through Modified Becke-Johnson Exchange Potential. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2021, vol.34, pp.1933–1939.*
- **I. Ait brahim, N. Bekkioui, M. Tahiri & H. Ez-Zahraouy** :*Doping effect of chalcogens on electronic and optical properties of perovskite LiNbO₃ compound: Ab initio calculations. Journal Chemical Physics, 2021, vol. 550, pp.111320*
- **I. Ait brahim, N. Bekkioui, M. Tahiri & H. Ez-Zahraouy** :*Effects of uniaxial strain on structural, electronic, and optical properties of LiNbO₃: Ab-initio calculations. Journal Computational Condensed Matter, 2022.*
- **I. Ait brahim, N. Bekkioui, M. Tahiri & H. Ez-Zahraouy** :*Effect of biaxial strain on structural, electronic, optical and thermoelectric properties of LiNbO₃: Ab-initio calculations. journal Chemical Physics Letters, 2022, vol 805, pp.139929*

Résumé

Cette thèse présente une étude théorique à fin d'approuver une amélioration des propriétés du niobate de lithium (LN) par dopage et par effet de la contrainte, par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le package WIEN2k_16. Le potentiel d'échange-corrélation est traité avec les approximations GGA-PBE, TB-MBJ et HSE06. L'effet de la contrainte uniaxial et biaxiale de compression et de traction sur les propriétés structurales, électroniques et optiques sont investigués on détail, les propriétés thermoélectriques sont également déterminées à l'aide de la théorie semi-classique de Boltzmann, implémenté dans le code BoltzTraP, les résultats trouvés prouvent que les structures déformées portent une amélioration des propriétés optiques dans la zone visible et UV.

L'effet du dopage par éléments magnétiques (Cr et Fe) sur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques ont été étudié, et le matériau dopé par différents pourcentages présente un changement du comportement semi-conducteur à un comportement semi-métal, ce qui est favorable pour les applications spintroniques, les propriétés thermodynamiques ont été calculées par le modèle de Debye quasi-harmonique implémenté dans le programme GIBBS. L'effet du dopage par éléments non magnétiques (S, Se, Te et Cs) sur les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques ont également traités, Il apparait que l'énergie de gap est considérablement démunie avec l'augmentation de la concentration des dopants, utiles pour les applications thermoélectriques, optoélectroniques et photovoltaïques.

Mots-clés: ab-initio, GGA-mBJ, DFT, photovoltaïque, spintronique, thermoélectrique, thermodynamique, dopage, contrainte uniaxiale et biaxiale.

Abstract

This thesis presents a theoretical study to approve an advancement of properties of lithium niobate (LN) by doping and by strain effect, by the density functional theory (DFT), implemented in the WIEN2k_16 package. The exchange-correlation potential is treated with the GGA-PBE, TB-MBJ and HSE06 approximations. The effect of uniaxial and biaxial compressive and tensile strain on structural, electronic and optical properties are investigated in detail, thermoelectric properties are also determined using semi-classical Boltzmann theory, implemented in the BoltzTraP code, the results found prove that the deformed structures carry an improvement of the optical properties in the visible and UV zone.

The effect of doping by magnetic elements (Cr and Fe) on the structural, magnetic and electronic properties have been studied, and the material doped by different percentages exhibits a change from semi-conductor behavior to semi-metal behavior, which is favorable for spintronic applications, the thermodynamic properties were calculated by the quasi-harmonic Debye model implemented in the GIBBS program. The effects of doping by non-magnetic elements (S, Se, Te and Cs) on the electronic, optical and thermoelectric properties have also been treated. It appears that the gap energy is considerably reduced with the increase in the concentration of dopants, useful for thermoelectric, optoelectronic and photovoltaic applications.

Keywords: ab-initio, GGA-mBJ, DFT, photovoltaic, spintronic, thermoelectric, thermodynamic, doping, uniaxial and biaxial strain.