

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par*

*MESSEKINE Souad*

*Spécialité : PHYSIQUE*

*Option : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX*

*Intitulé*

*Etude des propriétés physiques des Matériaux de  
métaux de transition de la famille ABX<sub>4</sub>*

*Devant le jury composé de :*

*Président : Mr. ABID Hamza*

*Examineurs : Mr. DJELLOULI Bouaza*

*Mr. SEKKAL Nadir*

*Co-Encadreur : Mr. DRIZ Mohamed*

*Encadreur : Mr. SAHNOUN Mohammed*

*Pr. Université de Sidi Bel-Abbès*

*Pr. Université de Saida*

*Pr. Ecole Nationale Polytechnique d'Oran*

*Pr. Université de Sidi Bel-Abbès*

*Pr. Université de Mascara.*

*Année universitaire 2014-2015*

# *Remerciement*

Le travail présenté dans ce manuscrit a été mené au sein du Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématiques (LPQ3M) à l'Université de Mascara.

Je tiens d'abord à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Claude Daul pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, Université de Fribourg.

J'exprime ma profonde gratitude et mes remerciements les plus chaleureux et les plus sincères à madame Marielle Dedardel, directrice du service des relations internationales de l'Université de Fribourg.

Je remercie vivement Professeur SAHNOUN Mohammed, mon directeur de thèse, pour sa rigueur scientifique et rédactionnelle, et ses précieux conseils. Qu'il reçoit ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie Professeur DRIZ Mohamed, mon co-encadrant, pour son apport scientifique et également pour sa bonne humeur. Je le remercie aussi de m'avoir soutenu et encouragé dans mon travail.

Je remercie très particulièrement mon époux Monsieur DEBBAT Mohammed pour son aide très précieuse et très généreuse. Il a su m'orienter et m'épauler quand j'en avais besoin, ce qui m'a permis d'avancer tranquillement dans ce travail. Pour tout cela je lui exprime mon entière reconnaissance.

Je remercie le professeur Pr ABID Hamza, président de jury, les professeurs Pr SEKKAL Nadir, Pr DJELLOULI Bouaza pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour la pertinence de leurs remarques, qui ont permis d'améliorer ce manuscrit et d'ouvrir de nouvelles perspectives.

J'associe mes remerciements à l'ensemble de l'équipe du laboratoire LPQ3M.

J'adresse également toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, particulièrement, Dr SEDDIK Tayeb, chargé de cours à l'U. Mascara qui, par son soutien permanent et ses conseils avisés. MILLE MERCI.

Je ne saurais sans remercier l'ensemble d'amis qui m'ont supporté (dans tous les sens du terme) durant ces dernières années. Un grand merci à Banen, Houda, Hamida, Aicha, Mehdi, Ali, Toufik, Khaled, Omar, Abdel-Krim.

### *A la mémoire de mon Père Hebibi*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

### *A ma très chère mère*

*Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.*

### *A la mémoire de ma belle-mère et mon beau père*

*Mima qui m'avait accueilli à bras ouverts dans sa famille. En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Je vous dédie ce travail.*

### *A mon très cher mari Mohammed*

*Quand je t'ai connu, j'ai trouvé l'homme de ma vie, mon âme sœur et la lumière de mon chemin. Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études.*

### *A mes très chères sœurs et frères*

*Mes anges gardiens et mes fidèles compagnons dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

### *A la mémoire de mon frère Mohammed*

### *A mes nièces et mes neveux*

*Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

### *A mes chères enfants Fatima el Zahraa et Mohammed*

*Que dieu les protèges. En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous.*

## Résumé :

Dans cette thèse, la transition de phase sous l'effet de pression, les propriétés électroniques, mécaniques, optiques et thermiques des composés orthovanadates  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  purs et avec des défauts cristallins interstitiels dopés par un atome d'oxygène, ont été étudiées. Les études ont été réalisées en implémentant, dans le code Wien2k, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec les deux approximations du gradient généralisé ; le potentiel de Perdew-Burke- Ernzerhof (GGA-PBE) et le Potentiel de Becke et Johnson modifié (TB-mBJ). A travers les résultats obtenus il a été montré que la valeur de la pression de transition de la phase zircon à la phase scheelite des deux composés  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  est dans l'intervalle des pressions rapporté dans la littérature. Le calcul de la structure de bandes et de la densité de charge partielle et totale montre que les gaps obtenus par TB-mBJ sont plus proche à l'expérimental que ceux obtenus par GGA-PBE. L'apparition d'un shift rigide, vers les plus basses fréquences, de l'absorption, de l'indice de réfraction, de la réflectivité, de l'énergie de perte et la constante diélectrique a été trouvée via l'étude des propriétés optiques. Il a été aussi montré que ces deux composés scintillateurs possèdent une biréfringence notable. Pour ce qui est des propriétés mécaniques, il a été trouvé que les deux matériaux ont une nature rigide, et une anisotropie élastique égale à 10.083 et 13.686 pour  $YVO_4$  et  $ScVO_4$ , respectivement. Dans l'étude des propriétés thermiques, on a appliqué le modèle quasi-harmonique de Debye pour déterminer la nature de la variation de la capacité calorifique, la capacité thermique, la dilatation thermique, température de Debye et les modules de compressibilités  $B_s$  (adiabatique) et  $B_T$  (isotherme) en fonction de différentes températures et pour différentes pressions de la phase zircon et la phase scheelite. L'étude comparative des propriétés électroniques et optiques des composants  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  et celles des composés orthovanadates avec des défauts ponctuels cristallins interstitiels « l'ajout d'un atome d'oxygène »  $YVO_{4+x}$  et  $ScVO_{4+x}$  a montré l'apparition de nouveaux états autour du niveau de Fermi qui sont dus essentiellement aux niveaux  $p$  de l'oxygène  $O_i$  et l'apparition d'un Redshift.

**Mots Clés:** Composés orthovanadates  $YVO_4$  et  $ScVO_4$ , Zircon, Scheelite, Biréfringence, DFT, FP-LAPW, Pression de transition, Propriétés physiques.

## Abstract:

In this thesis, the phase transitions under pressure, electronic, mechanical, optical and thermal properties and of pure orthovanadates  $YVO_4$  and  $ScVO_4$  compounds and with interstitial crystalline defects doped with oxygen have been studied. Our studies have been carried out by implementing, in the WIEN2k code, the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW), based on the density functional theory (DFT) with the two approximations of the generalized gradient; the Perdew-Burke- Ernzerhof potential (GGA-PBE) and the modified Becke and Johnson potential (TB-mBJ). Through the results obtained it has been shown that the value of the transition pressure of the zircon phase to scheelite phase of both  $YVO_4$  and  $ScVO_4$  compounds is within the pressure range reported in the literature. The calculation of the band structure and the partial and total charge density shows that the gaps obtained by TB-mBJ are closer to the experimental ones than those obtained by GGA-PBE. The appearance of a rigid shift, toward the low frequencies, of the absorption, the refractive index, the reflectivity, the loss energy and the dielectric constant has been found via the optical properties study. It has been also shown that these two scintillators compounds possess a significant birefringence. In terms of mechanical properties, it has been found that the two materials have a stiff nature and an elastic anisotropy equal to 10.083 and 13.686 for  $YVO_4$  and  $ScVO_4$ , respectively. In thermal properties study, we applied the quasi-harmonic Debye model for determining the variation nature of the heat capacity, thermal capacity, thermal expansion, Debye temperature, and the compressibility modules  $B_s$  (adiabatic) and  $B_T$  (isothermal) for different temperatures and different pressures of the zircon phase and scheelite phase. The study of the electronic properties of  $YVO_{4+x}$  and  $ScVO_{4+x}$  showed the appearance of new states around the Fermi level, which are mainly due to the  $p$  levels of oxygen  $O_i$ . The comparative study of electronic optical properties of  $YVO_4$  and  $ScVO_4$  components and those of orthovanadates components with crystalline interstitial point defects "adding an oxygen atom"  $YVO_{4+x}$  and  $ScVO_{4+x}$  showed the appearance of new states, in the doped components, around the Fermi level, which are mainly due to the  $p$ -levels of oxygen  $O_i$  and the appearance of a red shift.

**Keywords:** Compounds orthovanadates  $YVO_4$  and  $ScVO_4$ , Zircon, Scheelite, birefringence, DFT, FP-LAPW, Transition Pressure, Physical properties.

## الخلاصة:

في هذه الأطروحة تمت دراسة مرحلة انتقالية تحت تأثير الضغط للخصائص الالكترونية والميكانيكية، الضوئية والحرارية للمركبات  $YVO_4$ ،  $ScVO_4$  النقية وذات تشوه نقطي خلالي البنية البلورية بزيادة ذرة اكسجين أجريت هذه الدراسة باستخدام برنامج Wien2k بطريقة الموجات المستوية الخطية المترابطة FPLAPW في اطار نظرية الكثافة الوظيفية DFT باستخدام التقويمين AGG-EBP و TB-mBJ من خلال النتائج المحصل عليها حيث ان قيمة ضغط التحول من مرحلة الزيركون الى شيليت للمركبين  $YVO_4$  و  $ScVO_4$  موافقة للنتائج المعلن عليها في المراجع. حساب البنية الالكترونية والكثافة الشحنة الكلية والجزئية تثبت ان التقريب TB-mBJ نتائجه أقرب للتجريبي من GGA-PBE من خلال دراسة الخصائص الضوئية للمركبات المدروسة نلاحظ ظهور انزياح صلب نحو الترددات الاقل لكل من ظاهرة الامتصاص معامل الانكسار، الانعكاسية وفقدان طاقة العزل الكهربائي. تبين ايضا أن كل مركب يمتلك اختلاف معتبر لتقريب الانكسار والنسبة للخواص الميكانيكية فقد وجد أن هذه المواد لها طبيعة صلبة وتباين في المرونة يساوي 10.083 و 13.686 ل  $YVO_4$  و  $ScVO_4$  على التوالي . في دراسة الخصائص الحرارية، تم تطبيق نموذج ديباي شبه التوافقي لتحديد طبيعة السعة الحرارية عند حجم ثابت والسعة الحرارية عند ضغط ثابت التمدد الحراري ودرجة حرارة ديباي ووحدة الانضغاطية في درجة الحرارة ثابتة  $B_T$  ونحت ضغط ثابت  $B_S$  تحت تأثير ضغوط مختلفة ودرجات حرارة مختلفة لكل من الحالات الزيركون وشيليت. مقارنة الخصائص الالكترونية والضوئية للمركبات  $YVO_4$  و  $ScVO_4$  مع  $YVO_{4+x}$  و  $ScVO_{4+x}$  بزيادة ذرة اكسجين في نقطة خلالية للبنية البلورية بينت ظهور مستويات والتي جديرة بقرب مستوى imref أساسا من المستوى P لذرة  $O_i$  ظاهرة نحو الأحمر tffhsder.



# Table des matières

Introduction	01
I La biréfringence	05
I.1. Historique	05
I.2. Concept d'isotropie	05
I.3. Concepts d'anisotropie et biréfringence	06
I.4. Indice de réfraction et la Biréfringence	07
I.5. Construction de Descartes aux milieux biréfringents	09
I.6. Biréfringence induite par un champ magnétique	10
I.7. Biréfringence induite par un champ électrique	11
I.7.1 Phénomène électro-optique de Kerr « Biréfringence induite quadratique »	11
I.8. Biréfringence induite par le cisaillement	13
I.9. Mesure de la biréfringence	14
I.9.1 Milieux uniaxes	15
I.10. L'application de la biréfringence	15
I.10.1 Fabrication instrument optique	15
I.10.2 Application en microscopie	16
I.10.3 Photoélasticimétrie	16
II Méthodes des fonctionnelles de la densité (DFT)	19
II.1 Principe des calculs DFT	19
II.1.1. L'équation de Schrödinger	19
II.1.2. L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité	20
II.1.3. Méthode de Kohn-Sham	21
II.2 Les principales méthodes de la DFT	23
II.2.1. L'approximation de la densité locale LDA	24
II.2.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	26
II.2.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	27
II.2.5. Méthodes DFT et méthodes en ondes planes	28
II.2.5.1. Les ondes planes	29
II.2.5.3. La méthode APW	29
II.2.5.4. La méthode LAPW	31
II.2.5.5. La méthode APW+lo	33
II.2.5.6. La méthode FP-LAPW	34

III. Propriétés Structurales, Electroniques, Mécaniques et Optiques	37
III.1 Introduction	37
III.2 Détails des calculs	38
III.3 Propriétés structurales et transitions de phases	39
III.4 Propriétés mécaniques	44
III.5 Propriétés électroniques	49
III.6 Propriétés optiques	57
III.6.1 Absorption	62
III.6.2 Réflectivité optique	63
III.6.3 Energie de perte	63
III.6.4 Réfraction optique	64
III.6.5 calcul de la biréfringence des orthovanadates	68
IV. Propriétés thermiques et les défauts cristallins	73
IV.7. Propriétés thermodynamiques	73
IV.7-1 Modèle quasi harmonique de Debye	75
IV.7.2 L'effet thermique sur les propriétés structurales	85
IV.8 Les propriétés des défauts cristallins interstitiels	85
IV-8 Les défauts ponctuels	85
IV-8.1 Les Lacunes	85
IV-8.2 Les Interstitiels	85
IV-8.3 Atomes en Substitution	86
IV-9 Les propriétés des défauts ponctuels interstitiels dans les orthovanadates	86
IV.9.1 Structure de bande	88
IV.9.2 Densité d'états	90
IV.9.3 Les propriétés optiques d' $\text{YVO}_{4+x}$ et $\text{ScVO}_{4+x}$	92
IV.9.4 la biréfringence d' $\text{YVO}_{4+x}$ et $\text{ScVO}_{4+x}$	95
Conclusion	99

## Liste des figures

**Figure I.1** Réfraction de la lumière dans un milieu isotrope

**Figure I.2.** Biréfringence ou double réfraction induite par un scintillateur «substance anisotrope »

**Figure I.3** Coupe de la surface d'onde selon un plan contenant l'axe optique (a.o.) dans le cas d'un milieu uniaxe. (Nitrate de sodium)

**Figure I.4** Construction de Descartes dans le cas d'un milieu négatif

**Figure I.5** La biréfringence induite par le cisaillement

**Figure I.6** Le principe de la photoélasticimétrie plane par réflexion

**Figure II.1** Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham « l'indice  $i$  représente le nombre de l'itération et  $\alpha$  le facteur de mixage »

**Figure II.2** Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon  $R_{mt}$  et en une région interstitielle (II) adoptée dans la méthode APW.

**Figure III.1** La structure cristalline de la  $AVO_4$  -**a** la phase zircon et -**b** la phase scheelite

**Figure III.2 -a** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $YVO_4$  dans les phases zircon et scheelite -**b** Variation des enthalpies par des unités de formule en fonction de la pression hydrostatique pour  $YVO_4$

**Figure III.3 -a** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $ScVO_4$  dans les phases zircon et scheelite -**b** Variation des enthalpies par des unités de formule en fonction de la pression hydrostatique pour  $ScVO_4$

**Figure III.4** Structure de bande électronique de  $YVO_4$  de type zircon le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin par GGA-PBE et TB-mBJ.

**Figure III.5** Structure de bande électronique de  $YVO_4$  de type scheelite le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin par GGA-PBE et TB-mBJ.

**Figure III.6** Structure de bande électronique de  $ScVO_4$  de type zircon le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin par GGA-PBE et TB-mBJ.

**Figure III.7** Structure de bande électronique de  $ScVO_4$  de type scheelite le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin par GGA-PBE et TB-mBJ.

**Figure III.8** Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la phase zircon de  $YVO_4$

**Figure III.9** Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la phase Scheelite d' $YVO_4$

**Figure III.10** Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la phase zircon de  $ScVO_4$

**Figure III.11** Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la phase Scheelite de  $\text{ScVO}_4$

**Figure III-12** les parties réelles ( $\epsilon_1^{\prime\prime}(\omega), \epsilon_1^{\perp}(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2^{\prime\prime}(\omega), \epsilon_2^{\perp}(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe de la phase zircon de  $\text{YVO}_4$ .

**Figure III-13** les parties réelles ( $\epsilon_1^{\prime\prime}(\omega), \epsilon_1^{\perp}(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2^{\prime\prime}(\omega), \epsilon_2^{\perp}(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe de la phase scheelite de  $\text{YVO}_4$ .

**Figure III-14** les parties réelles ( $\epsilon_1^{\prime\prime}(\omega), \epsilon_1^{\perp}(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2^{\prime\prime}(\omega), \epsilon_2^{\perp}(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe de la phase zircon de  $\text{ScVO}_4$ .

**Figure III-15** les parties réelles ( $\epsilon_1^{\prime\prime}(\omega), \epsilon_1^{\perp}(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2^{\prime\prime}(\omega), \epsilon_2^{\perp}(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe de la phase scheelite de  $\text{ScVO}_4$ .

**Figure III-16** L'absorption  $\alpha(\omega)$  l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$  d' $\text{YVO}_4$  dans la phase zircon.

**Figure III-17** L'absorption  $\alpha(\omega)$  l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$  d' $\text{YVO}_4$  dans la phase scheelite.

**Figure III-18** L'absorption  $\alpha(\omega)$  l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$  de  $\text{ScVO}_4$  dans la phase zircon.

**Figure III-19** L'absorption  $\alpha(\omega)$  l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$  de  $\text{ScVO}_4$  dans la phase scheelite.

**Figure III-20** La biréfringence pour les deux composés  $\text{YVO}_4$   $\text{ScVO}_4$  dans les deux phases (zircon, scheelite)

**Figure IV.1** Variation des modules de compressibilités  $B_s$  (adiabatique) et  $B_T$  (isotherme) en fonction de la température à basse pression (phase zircon) à plus haute pression (phase scheelite) d' $\text{YVO}_4$

**Figure IV.2** Variation des modules de compressibilités  $B_s$  (adiabatique) et  $B_T$  (isotherme) en fonction de la température à basse pression (phase zircon) à plus haute pression (phase scheelite) du  $\text{ScVO}_4$

**Figure IV.3** La variation de la dilatation thermique  $\alpha$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite d' $\text{YVO}_4$

**Figure IV.4** La variation de la dilatation thermique  $\alpha$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite du  $\text{ScVO}_4$

**Figure IV.5** La variation de capacité thermique  $C_v$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite d' $\text{YVO}_4$

**Figure IV.6** La variation de capacité thermique  $C_v$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite du  $\text{ScVO}_4$

**Figure IV.7** La variation de capacité calorifique  $C_P$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite d' $YVO_4$

**Figure IV.8** La variation de capacité calorifique  $C_P$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite du  $ScVO_4$

**Figure IV.9** La variation de la température de Debye  $\theta_D$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite d' $YVO_4$

**Figure IV.10** La variation de la température de Debye  $\theta_D$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite du  $ScVO_4$

**Figure IV.11** La variation de  $V/V_0$  avec la pression à de différentes températures pour  $YVO_4$  dans la phase zircon

**Figure IV.12** La variation de  $V/V_0$  avec la pression à de différentes températures pour  $YVO_4$  dans la phase scheelite

**Figure IV.13** La variation de  $V/V_0$  avec la pression à de différentes températures pour  $ScVO_4$  dans la phase zircon

**Figure IV.14** La variation de  $V/V_0$  avec la pression à de différentes températures pour  $ScVO_4$  dans la phase scheelite

**Figure IV-15** Types de défauts ponctuels dans les cristaux (A) lacune, (B) atome étranger interstitiel, (B') auto-interstitiel et (C, C') atome étranger en substitution.

**Figure IV.16 (a)** la structure normale de  $VO_4^{2-}$  ; **(b)** la structure  $VO_4^{2-}$  contenant l'atome d'oxygène qui occupe le site interstitiel. Les cercles rouges c'est l'oxygène et le petit cercle marron c'est le vanadium.

**Figure IV.17** la structure de bande de la phase scheelite d' $YVO_{4+x}$  par les deux méthodes GGA-PBE et TB-MBJ

**Figure IV.18** la structure de bande de la phase scheelite de  $ScVO_{4+x}$  par les deux méthodes GGA-PBE et TB-MBJ

**Figure IV.19** la densité d'états de la phase scheelite d' $YVO_{4+x}$  par les deux méthodes GGA-PBE et TB-MBJ

**Figure IV.20** la densité d'états de la phase scheelite de  $ScVO_{4+x}$  par les deux méthodes GGA-PBE et TB-MBJ

**Figure IV.21** Comparaison de la densité d'état de  $YVO_4$  pur et avec défaut (point) par la méthode TB-mBJ

**Figure IV.22** Comparaison de la densité d'état de  $ScVO_4$  pur et  $ScVO_4$  avec défaut (point) par la méthode TB-mBJ

**Figure IV-23** les parties réelles ( $\varepsilon_1^{//}(\omega), \varepsilon_1^{\perp}(\omega)$ ) et imaginaires ( $\varepsilon_2^{//}(\omega), \varepsilon_2^{\perp}(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe de phase scheelite de  $YVO_{4+x}$

**Figure IV-24** les parties réelles ( $\varepsilon_1^{//}(\omega), \varepsilon_1^{\perp}(\omega)$ ) et imaginaires ( $\varepsilon_2^{//}(\omega), \varepsilon_2^{\perp}(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe de phase scheelite de  $\text{ScVO}_{4+x}$

**Figure IV-25** L'absorption  $\alpha(\omega)$  l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$  de  $\text{YVO}_{4+x}$  dans la phase zircon.

**Figure IV-26** L'absorption  $\alpha(\omega)$  l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$  de  $\text{ScVO}_{4+x}$  dans la phase zircon.

## Liste des tableaux

**Tableau I-1** Indice de réfraction de quelques minéraux non linéaires ( $\lambda \sim 590 \text{ nm}$ )

**Tableau I-2** Types de réfraction

**Tableau III-1** : Les valeurs :  $R_{\text{mt}}$ ,  $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ ,  $I_{\text{max}}$ ,  $G_{\text{max}}$  et  $K_{\text{points}}$  de  $\text{AVO}_4$  (A= Y ; Sc) dans les structures Zircon et Scheelite.

**Tableau III-2** : les paramètres structural à la pression zéro de  $\text{AVO}_4$  (A =Y ; Sc) dans les phases zircon-type et scheelite-type.

**Tableau III.3** : Les six déformations utilisées pour le calcul des constantes élastiques de  $\text{RVO}_4$  dans la structure de type zircon par la méthode de Mehl.

**Tableau III.4** : Les constantes élastiques des matériaux  $\text{ScVO}_4$  et  $\text{YVO}_4$  dans la phase Zircon (I41/amd)

**Tableau III-5** Les propriétés mécaniques des matériaux  $\text{YVO}_4$  et  $\text{ScVO}_4$  dans la phase Zircon (I41/amd)

**Tableau IV.1** Les constantes thermiques  $B_s$ ,  $B_T$ ,  $C_v$ ,  $C_p$ ,  $\alpha$  et  $\theta_D$  à température ambiante et à pression nul

**Tableau IV.2** Energie de formation des cristaux  $\text{YVO}_{4+x}$  et  $\text{ScVO}_{4+x}$  aux différents sites. Avec  $E_{fB}^{\text{intO}}(\text{YVO}_{4+x}) = -5.51471 \text{ eV}$  et  $E_{fB}^{\text{intO}}(\text{ScVO}_{4+x}) = -6.77781 \text{ eV}$ . Le site B est le plus favorable pour oxygène  $\text{O}_i$ .

## *Introduction*

Grâce à l'utilisation des méthodes de premiers principes dites « ab-initio » (qui signifie du tout début) [1,2], les physiciens peuvent prédire de nouveaux matériaux ou alliages dont les propriétés sont importantes. Ces méthodes de simulation numérique constituent un moyen d'accès à la compréhension des systèmes physiques. L'avantage de ces méthodes se situe dans le fait qu'elles n'exigent aucune connaissance expérimentale pour effectuer de tels calculs et la plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux. Elles sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dont l'idée principale consiste à montrer que l'énergie totale d'un système de  $N$  électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur, peut s'écrire comme une fonctionnelle  $F[n]$  de la densité [2,3]. La densité de l'état fondamental peut être obtenue en minimisant l'énergie pour un potentiel extérieur quelconque. La DFT est utilisée généralement pour calculer la structure électronique des systèmes complexes contenant plusieurs atomes tels que les molécules ou les solides. Elle est basée sur la densité d'électrons plutôt que sur la fonction d'onde [2].

L'étude de l'effet de pression dans les composés  $AVO_4$  « orthovanadates » peuvent mener à des applications technologiques importantes. Du point de vue technologique il y a un intérêt actuel dans la fabrication des nano-cristaux des composés  $AVO_4$  afin d'accroître leurs propriétés luminescentes. Les effets d'irradiation pendant une longue durée dans les cristaux  $ABO_4$  scintillants peuvent maintenant être mieux compris grâce à l'amélioration des connaissances sur leurs propriétés électroniques et optiques causées par des changements structuraux à pression induite [4]. Une autre application technologique importante est le développement des composés  $ABO_4$  ultra-durs par des traitements moyen à haute pression et à haute température et le développement des méthodes de synthèse qui pourraient être facilement transférables à l'industrie [5]. Les informations obtenues par des études à haute pression ont contribué à améliorer la connaissance des propriétés diélectriques de matériaux de structure de type scheelite. Ces matériaux sont des céramiques diélectriques à micro-ondes de haute qualité, étant tel matériau est nécessaire pour le développement rapide de systèmes de télécommunication mobiles, tel comme le téléphone mobile [6]. Il y a beaucoup d'autres sujets de recherche liés aux matériaux de structure de type scheelite qui ont été indirectement bénéficié par des études à haute pression, ils comprennent le développement de la

photoluminescence et amélioration des couches minces désordonnées [7]. Dans le cas particulier de la structure de type zircon qui se transforme à haute pression vers une autre structure de type scheelite qui a été trouvée dans les débris de l'impact de météorites [8-10]. La présence de cette transformation sous l'effet de pression de la structure zircon peut être utilisée comme un géobaromètre.

La notion de biréfringence est très importante car les cristaux biréfringents uniaxes «  $ABO_4$  » trouvent une large application dans la fabrication de composants optiques pour contrôler l'état de polarisation de la lumière. La biréfringence est un phénomène dû à l'anisotropie optique observée dans beaucoup de matériaux de structure non cubique « tétragonale ».

Les travaux présentés dans cette thèse ont pour objectif de contribuer d'une part à faire une étude comparative des deux phases zircon et scheelite dans les composants orthovanadates  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  sous pression hydrostatique en se basant sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées et du potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. D'autre part à une meilleure compréhension des propriétés électroniques, élastiques, optique, et thermiques de ces deux composants, en utilisant les deux approximations du potentiel d'échange et corrélation : du gradient généralisé de Perdew-Burke- Ernzerhof (GGA-PBE) et Potentiel de Becke et Johnson modifié (TB-mBJ) [11]. Cette thèse est organisée comme suit :

Le **premier chapitre** décrit la biréfringence des matériaux dans lequel la lumière se propage de façon anisotrope. Schématise la double réfraction dans un milieu biréfringent qui n'est pas unique ; traite la biréfringence induite.

Le **deuxième chapitre** décrit la méthode DFT, les équations de Kohn et Sham, les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation (l'approximation de la densité locale LDA, GGA et TB-mBJ) et la méthode FP-LAPW.

Le **troisième chapitre** est consacré à l'étude comparative de deux phases zircon et scheelite dans les composants orthovanadates  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  sous pression hydrostatique, en se basant sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées et du potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques de ces deux composants seront aussi étudiées en utilisant les deux approximations du potentiel exchange et corrélation GGA et TB-mBJ.

Le **quatrième chapitre** est divisé en deux études : 1) L'étude des propriétés thermiques de deux composants  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  dans les phases zircon et scheelite,



2) L'étude comparative de toutes les propriétés physiques des composants orthovanadates purs et celles des composants orthovanadates avec des défauts ponctuels cristallins interstitiels « l'ajout d'un atome d'oxygène »  $YVO_{4+x}$  et  $ScVO_{4+x}$ .

Le **cinquième chapitre** présente les conclusions pour les travaux décrits dans la thèse.

## Référence bibliographique

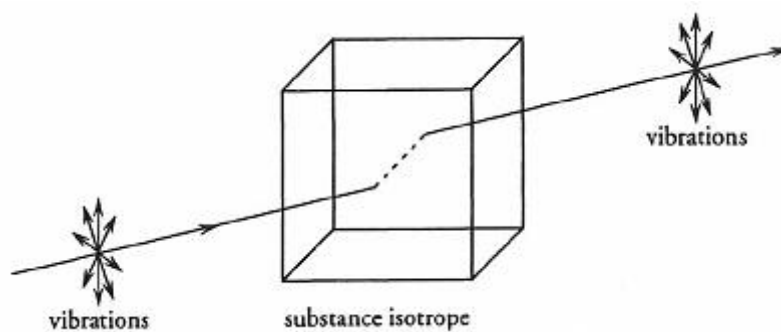
- [1] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, *A Primer in Density-Functional Theory*, Lecture notes in Physics, chap. 1 et 6, Vol. 620, Springer, Berlin, 2003.
- [2] K.Burke and friends, *The ABC of DFT*, Department of Chemistry, University of California, Irvine, 2007.
- [3] P. Chaquin, (LCT-UPMC), *Manuel de Chimie Théorique, application à la structure et à la réactivité en chimie moléculaire* ; Ellipsses, 2000.
- [4] I. Farnan, H. Cho, W.J. Weber, *Nature* 445 (2007) 190.
- [5] R. Lacombe-Perales, D. Errandonea, Y.Meng, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 064113.
- [6] G.K. Choi, J.R. Kim, S.H. Yoon, K.S. Hong. *J Eur Ceram Soc* 27 (2007) 3063.
- [7] M.A. Santos, E. Orhan, M.A. Maurera, L.G.P. Simoes, A.G. Souza, P.S. Pizani, *Phys Rev B* 75 (2007) 165105.
- [8] B.P. Glass, S.B. Liu, P.B. Leavans. *Am. Mineral* 87 (2002) 562.
- [9] Z.F. Zhao, Y.F. Zheng, R.X. Chen, Q.X. Xia, Y.B. Wu. *Geochim Cosmochim Acta* 71 (2007) 5244.
- [10] M. Touboul, S. Denis, L. Seguin. *Eur. J. Solid State Inorg Chem* 32 (1995) 577.
- [11] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.

## I.1. Historique

Le danois Rasmus Bartholin du spath d'Islande en 1669 a découvert la biréfringence [1]. En 1670 Bartholin a décrit dans son ouvrage *Experimenta crystalli Islandici* un minéral qui possède une biréfringence très forte apparente à l'œil nu [2]. En 1690, le physicien hollandais Christiaan Huygens suppose que pour l'une des images observées à travers le cristal, les rayons suivent un trajet ordinaire, mais, pour la seconde image, le trajet des rayons n'obéit pas aux lois normales de la réfraction, alors il propose d'utiliser des ellipsoïdes comme surfaces d'ondes, ainsi il découvre que la double réfraction disparaît lorsque les rayons réfractés dans le plan de la section principale sont parallèles à la direction de l'axe optique du cristal [3,4].

## I.2. Concept d'isotropie

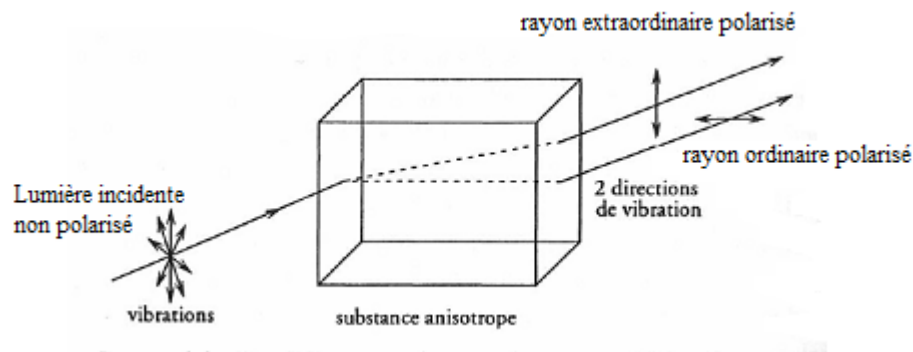
Selon leurs propriétés optiques, les molécules, particules ou matériaux peuvent être classés comme étant isotropes ou anisotropes. Une particule ou un matériel dit isotrope est celui qui a un seul indice de réfraction à une température et une longueur d'onde donnée (figure I.1), sans aucune importance pour l'angle d'incidence avec lequel la lumière le pénètre. La lumière sera réfractée à un angle constant et traversera le milieu à une seule vitesse, sans être polarisée par son interaction avec les composants électriques des atomes. Ces matériaux peuvent être des verres, des polymères non-orientés ou des cristaux à structure cubique [5-7].



**Figure I.1** Réfraction de la lumière dans un milieu isotrope [8]

### 1.3. Concepts d'anisotropie et biréfringence

Une particule ou un matériel est dit anisotrope quand ses propriétés varient selon la direction de la mesure. Ainsi, un matériel anisotrope peut présenter plus d'un indice de réfraction selon la direction de propagation de la lumière par rapport à l'axe optique des molécules qui le composent. Ce phénomène est aussi connu sous le nom de biréfringence. La plupart des cristaux, excepté ceux possédant un assemblage cubique, possèdent un certain degré d'anisotropie dans leurs propriétés physiques du fait qu'ils possèdent différents axes cristallographiques. Des exemples typiques sont les cristaux de carbonate de calcium ou calcite qui présentent un pouvoir biréfringent (figure I.2) exceptionnellement grand [8,9].



**Figure I.2.** *Biréfringence ou double réfraction induite par un scintillateur «substance anisotrope » [8]*

L'intensité lumineuse pour chacun de ces rayons varie en tournant le cristal. À un angle particulier, l'intensité lumineuse des deux rayons va être égale, à un autre angle, un côté est brillant et l'autre côté opaque et à un autre angle, les deux rayons seront opaques (tout cela grâce à la polarité des rayons). Ainsi, il n'y a que deux angles pour lequel il est facile de stabiliser le cristal de manière répétitive : lorsque les deux points ont la même intensité lumineuse et lorsqu'ils sont tous les deux opaques [10-12].

D'autre part, certaines molécules, de nature rigide et allongée, ont tendance à s'orienter préférentiellement dans une direction ( $\Delta$ ) et forment des phases anisotropes, tel est le cas des cristaux liquides lyotropes. D'autres matériaux, tel les polymères asymétriques en solution, peuvent devenir biréfringents après l'application des forces extérieures tels un cisaillement (Maxwell effect), un courant électrique (Kerr effect) ou un courant magnétique (Cotton-

Moutton effect). Ceci est dû au fait qu'une fois les molécules orientées, leur polarisabilité devient anisotrope [12-16].

#### 1.4. Indice de réfraction et la Biréfringence

La biréfringence est donc une propriété des matériaux anisotropes et peut être considérée comme étant une anisotropie de l'indice de réfraction. Lorsqu'une lumière passe à travers un milieu anisotrope, elle interagit de différentes façons selon sa polarisation et son angle d'incidence par rapport à l'axe optique du milieu. En général, la lumière sera réfractée en deux rayons, chacun suivant un des deux indices de réfraction (figure I.2) [9,16].

Ces deux rayons sont polarisés linéairement et les vecteurs de leurs champs électriques vibrent sur des plans perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Le rayon, avec une polarisation perpendiculaire à l'axe optique, suit les lois de réfraction normales, il est donc appelé rayon ordinaire et exhibe un indice de réfraction  $n_o$ . L'autre rayon, avec une polarisation parallèle à l'axe optique, se propage à une vitesse qui dépend de la direction de propagation, il est alors nommé rayon extraordinaire et exhibe un indice de réfraction  $n_e$ . Puisque les indices de réfraction sont différents, les faisceaux traversent le matériel à différentes vitesses et émergent à des temps différents, c. à d., présentent un déphasage ou un retard [17,18]. Le comportement est différent lorsque la lumière pénètre de façon parallèle ou perpendiculaire par rapport à l'axe optique [9]. Lorsqu'un rayon de lumière entre de façon perpendiculaire par rapport à l'axe optique, il est séparé en rayons ordinaire et extraordinaire, comme décrit précédemment, mais au lieu d'être séparées, leurs trajectoires coïncidentes. Même si les rayons émergent à un même endroit, ils continuent de présenter un déphasage ou un retard. D'un autre côté, si la direction de la propagation du rayon lumineux coïncide avec l'axe optique, il se comporte comme s'il s'agissait d'un matériel isotrope et obéit aux lois des réfractions normales [8] : il est réfracté à un seul angle et se propage à la même vitesse [17,18]. Il existe plusieurs types de matériaux qui ont des propriétés optiques différentes (Tableaux I-1,2).

**Tableau I-1** Indices de réfraction de quelques minéraux non linéaires ( $\lambda \sim 590 \text{ nm}$ ) [4]

Les minéraux uniaxiaux		$n_o$	$n_e$	$\Delta$
Béryl	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1.602	1.557	-0.045
Calcite	$\text{CaCO}_3$	1.658	1.486	-0.172
Calomel	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	1.973	2.656	+0.683
Cinnabar	$\text{HgS}$	2.905	3.256	+0.351
Hématite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.940	3.220	+0.287
La glace	$\text{H}_2\text{O}$	1.309	1.313	+0.014
Niobate de Lithium	$\text{LiNbO}_3$	2.272	2.187	-0.085
Fluorure de magnésium	$\text{MgF}_2$	1.380	1.385	+0.006
Quartz	$\text{SiO}_2$	1.544	1.553	+0.009
Rubis	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.770	1.762	-0.008
Rutile	$\text{TiO}_2$	2.616	2.903	+0.287
Péridot	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$	1.690	1.654	-0.036
Saphir	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.768	1.760	-0.008
nitrate de sodium	$\text{NaNO}_3$	1.587	1.336	-0.251
Tourmaline	$\text{NaMg}_3(\text{Al, Mg})_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})$	1.669	1.638	-0.031
zircon (max)	$\text{ZrSiO}_4$	1.960	2.015	+0.055
zircon (min)	$\text{ZrSiO}_4$	1.920	1.967	+0.047
Les minéraux biaxiaux		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Borax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1.447	1.469	1.472
sel Epsom	$\text{MgSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	1.433	1.455	1.461
Mica, biotite	$\text{K}(\text{Mg, Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F, OH})_2$	1.595	1.640	1.640
Mica, muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F, OH})_2$	1.563	1.596	1.601
Olivine	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}$	1.640	1.660	1.680
Pérovskite	$\text{CaTiO}_3$	2.300	2.340	2.380
Topaze	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F, OH})_2$	1.618	1.620	1.627
Ulexite	$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	1.490	1.510	1.520

**Tableau I-2** Types de réfraction [4]

Comportement optique	Observation	Exemples
isotopique (linéaire)	Réfraction unique	gaz, liquide, verre, diamant
Uniaxial négative	double réfraction (l'onde extraordinaire se propage plus vite)	calcite, tourmaline « la famille des silicates », sodium nitrate
Uniaxial positive	double réfraction (l'onde ordinaire se propage plus vite)	La glace, quartz, rutile
Biaxial	triple réfraction	mica, pérovskite, topaze

### 1.5. Construction de Descartes aux milieux biréfringents

On peut utiliser les surfaces des indices pour construire les normales aux plans d'onde lors du passage par une interface entre deux milieux diélectriques dont l'un est biréfringent [3]. Il s'agit de la construction de Descartes généralisée aux milieux biréfringents.

Considérons le passage de la lumière de l'air ( $n = 1$ ) vers un milieu biréfringent uniaxe, par exemple un milieu négatif comme le nitrate de sodium (Figure I.3). La construction graphique résulte de la conservation de la composante tangentielle  $k_t$  du vecteur d'onde au passage par l'interface, dont découlent les lois de Snell Descartes [9] :

$$i = i' \quad (\text{I.4})$$

$$n \sin i = n_1 \sin r_1 = n_2 \sin r_2 \quad (\text{I.5})$$

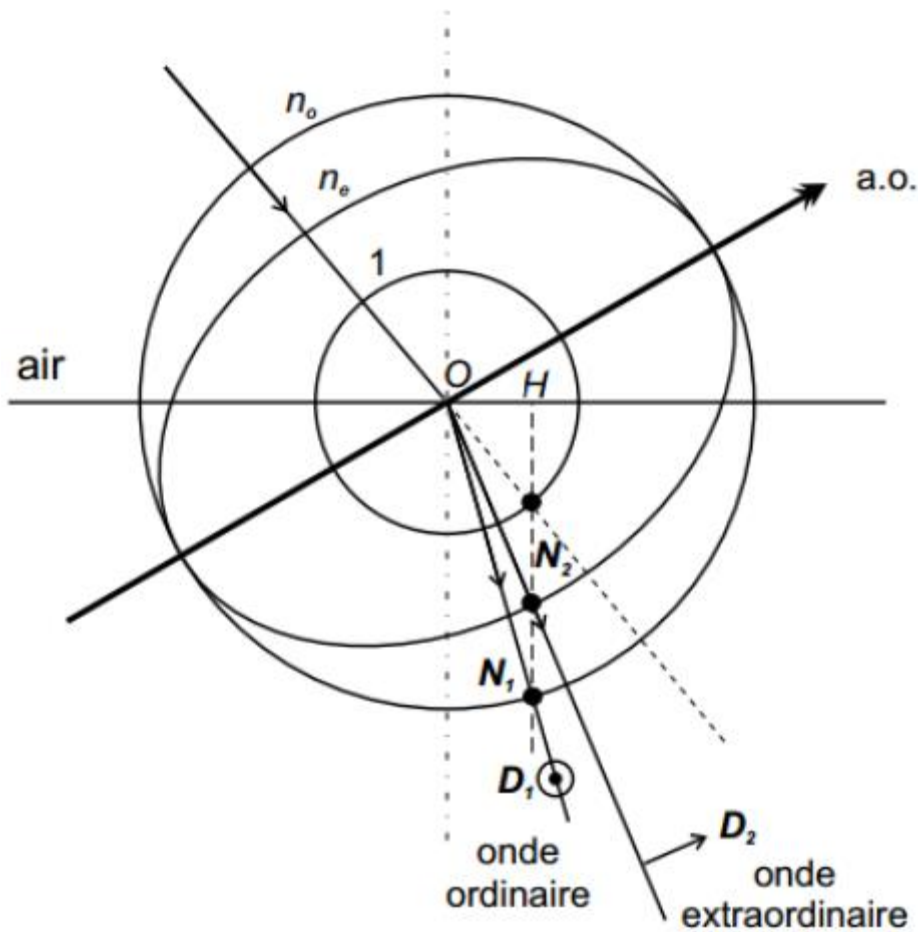
Où  $i$  est l'angle d'incidence,  $r_1$  et  $r_2$  les angles de réfraction et  $n_1 = ON_1$ ,  $n_2 = ON_2$  les indices pour les normales réfractées.

Graphiquement, le rayon incident coupe la surface des indices de l'air au point N. La hauteur issue de N coupe l'interface en H tel que :

$$OH = \frac{K_t}{\|K\|} = n \sin i \quad (\text{I.6})$$

Et la surface des indices du nitrate de sodium en  $N_1$  et  $N_2$ . Il s'en suit que  $(ON_1)$  et  $(ON_2)$  donnent les directions des normales aux ondes réfractées.

A chaque normale dans le cristal doivent être associées deux lignes neutres dont la détermination peut être faite grâce à l'ellipsoïde des indices. Cependant, pour chacune de ces lignes neutres, un seul des deux indices de réfraction a physiquement un sens, si bien que finalement il n'existe, dans le cristal, que deux lignes neutres  $D_1$  et  $D_2$  comme indiqué sur la Figure I.4 [9].



**Figure I.4** Construction de Descartes dans le cas d'un milieu uniaxial négatif [9]

### I.6 Biréfringence induite par un champ magnétique

L'effet Faraday est une biréfringence circulaire ou un pouvoir rotatoire qui apparaît si on applique un champ magnétique statique ou de basse fréquence parallèlement à la direction de propagation du rayon lumineux. La biréfringence créée est proportionnelle au champ



magnétique. On parle alors de biréfringence magnétique circulaire. Cet effet est utilisé dans les isolateurs de Faraday, ou diodes optiques en télécommunications [12-16].

L'effet Cotton-Mouton (découvert par Kerr (1901) et étudié par Majorana (1902) puis Cotton et Mouton (1904)), appelé parfois effet Voigt exhibe une biréfringence induite par un champ magnétique perpendiculaire à la direction de propagation. La biréfringence est alors proportionnelle au carré du champ appliqué. Il s'agit d'une biréfringence linéaire et non circulaire. L'effet est faible sauf dans des cas particuliers (suspensions colloïdales avec particules métalliques). Il existe également un effet Cotton-Mouton dans le vide (biréfringence magnétique du vide) [12-16,19].

L'effet Kerr magnéto-optique s'observe par réflexion sur une surface d'un matériau soumis à un champ magnétique. Ces effets sont proportionnels au champ magnétique, comme l'effet Faraday, mais ne s'apparentent pas à la biréfringence. Une application bien connue est celle des disques et lecteurs magnéto-optiques [19,20].

### **I.7 Biréfringence induite par un champ électrique**

On parle d'effet Pockels ou effet électro-optique du premier ordre lorsque la biréfringence est proportionnelle au champ électrique appliqué. Cet effet se produit dans les cristaux non centro-symétriques [2].

Si la biréfringence est proportionnelle au carré du champ électrique on parle d'effet Kerr. L'effet Kerr peut intervenir pour des gaz et des liquides. Pour les cristaux il est généralement négligeable devant l'effet Pockels qui est beaucoup plus fort, sauf pour les cristaux ferroélectriques proches de la température de Curie tels que la pérovskite [2,12].

L'effet Kerr s'observe également à très haute fréquence : il peut être produit par le champ électrique même du rayon lumineux. On parle alors d'effet Kerr optique, et l'indice de réfraction varie linéairement avec l'intensité lumineuse. C'est cet effet qui est à l'origine du self-focusing (auto-focalisation) des faisceaux lasers de très forte intensité [19, 20].

#### **I.7.1 Phénomène électro-optique de Kerr « Biréfringence induite quadratique »**

Kerr observe le premier une biréfringence de liquides et de solides transparents et optiquement isotropes provoquée par un champ électrique transversal [19,20]. Les gaz

présentent le même phénomène. C'est une biréfringence rectiligne analogue à celle d'une lame cristalline uniaxe parallèle à l'axe, indépendante du sens du champ et les lignes neutres sont parallèles et perpendiculaire au champ. Les résultats de Kerr sont d'abord niés puis vérifiés. Kerr observe de nombreux liquides et effectue des recherches quantitatives. La biréfringence  $\Delta n$  est proportionnelle au carré du champ [21] :

$$\Delta n = n_e - n_o = B\lambda E^2 \quad (\text{I.7})$$

Où B est la « constante de Kerr » indépendante de l'épaisseur et du champ [20]. Le temps d'établissement de la biréfringence est trouvé inférieur à 25  $\mu\text{s}$  puis, par une méthode plus fine, inférieur à  $10^{-8}$  s [19]. Des mesures fournissent des temps différents pour divers liquides ; ils sont compris entre  $0.6 \times 10^{-8}$  s et  $1.7 \times 10^{-8}$  s. Kerr et Quincke cherchent à déterminer expérimentalement les retards absolus :  $n_e - n$  et  $n_o - n$ .

La première mesure absolue d'une constante de Kerr est effectuée en 1896 : celle du sulfure de carbone ( $\text{S}_2\text{C}$ ) [21]. Larmor et Havelock font une hypothèse d'orientation moléculaire qui conduit à la relation entre les dispersions de la biréfringence et de l'indice au repos n :

$$(n_e - n)/(n_o - n) = -2 \quad (\text{I.8})$$

Ces relations sont vérifiées expérimentalement [19]. Langevin et Born développent la théorie de l'orientation moléculaire contrariée par l'agitation thermique. Les résultats sont en accord avec l'expérience [69], la théorie de Voigt découle la relation [20] :

$$(n_e - n)/(n_o - n) = +3 \quad (\text{I.9})$$

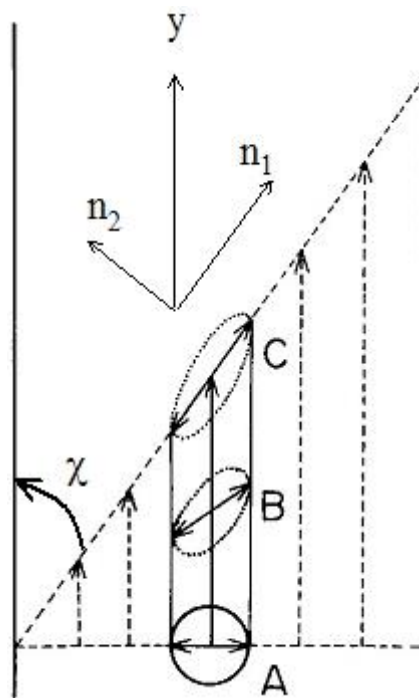
Cette théorie ne rend pas compte de l'influence de la température. Pockels attire l'attention des expérimentateurs sur l'électrostriction qui accompagne le phénomène de Kerr [20,21]. Chaumont vérifie avec soin l'exactitude de la loi de Kerr et mesure avec précision la constante de Kerr du sulfure de carbone. En 1928 l'effet Kerr permet de moduler un faisceau à la fréquence de 1 GHz. Aux fréquences très élevées (3 GHz), le sulfure de carbone est un excellent diélectrique, meilleur que le polytétrafluoréthylène (téflon) et un modulateur de ce type est construit.

La vitesse de phase du signal de modulation est synchronisée avec la vitesse de groupe du faisceau lumineux. Le champ électrique de l'onde lumineuse engendrée par un laser est capable de produire l'effet Kerr comme l'avait prévu Buckingham.

### I.8 Biréfringence induite par le cisaillement

Les cristaux soumis à des contraintes mécaniques peuvent présenter une biréfringence : on parle de photoélasticité. Lorsque le matériau est transparent, cet effet permet de visualiser les contraintes par interférométrie. Les liquides peuvent également présenter une biréfringence sous contrainte mécanique [2].

Dans le cas particulier de la biréfringence induite par le cisaillement, l'anisotropie est générée par une orientation et parfois un allongement des molécules dans le sens de l'écoulement. Dans ce cas, la lumière subit un retard anisotrope quand elle traverse l'échantillon. Ceci est aussi connu sous le nom d'effet dynamo-optique de Maxwell ou « Maxwell effect ». Considérons un échantillon au repos (Figure I.5) où les molécules se trouvent avec des configurations randomisées (point A). Le tenseur de l'indice de réfraction sera alors isotrope et prendra une seule valeur. Lorsqu'un cisaillement est appliqué, les molécules seront étirées (points B et C) et l'orientation de ses segments résultera en l'anisotropie de l'indice de réfraction [22].



**Figure I.5** : La biréfringence induite par le cisaillement [22].

L'anisotropie dans le tenseur de l'indice de réfraction définit les valeurs mesurées en rhéologie optique. Si nous considérons l'indice de réfraction avec ses composants réel et imaginaire, la biréfringence induite par le cisaillement ( $\Delta n$ ) est le déphasage entre les parties réelles de l'indice de réfraction du rayon ordinaire et extraordinaire qui traversent un milieu et le dichroïsme représente le déphasage dans les parties imaginaires [23] :

$$n = n' + in'' \quad (\text{I.10})$$

Biréfringence  $\Delta n' = n'_1 - n'_2 \quad (\text{I.11})$

Dichroïsme  $\Delta n'' = n''_1 - n''_2 \quad (\text{I.12})$

Ces deux techniques mesurent des effets sur deux dimensions différentes, la biréfringence étant utilisée pour les plus petites tailles (au niveau des segments des macromolécules), alors que le dichroïsme serait plus utile pour l'étude de plus grandes tailles (d'agrégats de molécules). Pour un échantillon homogène, la biréfringence est reliée à la phase de déphasage  $\delta$  par [23] :

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \times \Delta n \quad (\text{I.13})$$

Où  $d$  est la largeur du parcours de la lumière (épaisseur de l'échantillon), et  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière.

### I-9. Mesure de la biréfringence

L'indice de réfraction d'un matériel est généralement décrit comme une valeur scalaire fixe. Cependant, pour la mesure de la biréfringence, il faut considérer deux propriétés de l'indice de réfraction [24].

Premièrement l'indice de réfraction est un nombre complexe et contient une partie réelle ( $n'$ ) et une partie imaginaire ( $n''$ ), équation (I.4). Si on considère l'indice de réfraction d'un point de vue de rayonnement lumineux, le vecteur électrique ( $E$ ) d'une lumière polarisée qui se propage dans le plan  $z$  est donné par [22] :

$$E = E_0 \cos\left(\frac{2\pi n'}{\lambda} - \omega t\right) e^{\frac{-2\pi n''}{\lambda} z} \quad (\text{I.14})$$

Où  $E_0$  est l'amplitude de la lumière incidente,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement,  $\omega$  est la fréquence de la lumière et  $n'$  et  $n''$  sont les parties réelle et imaginaire de l'indice de

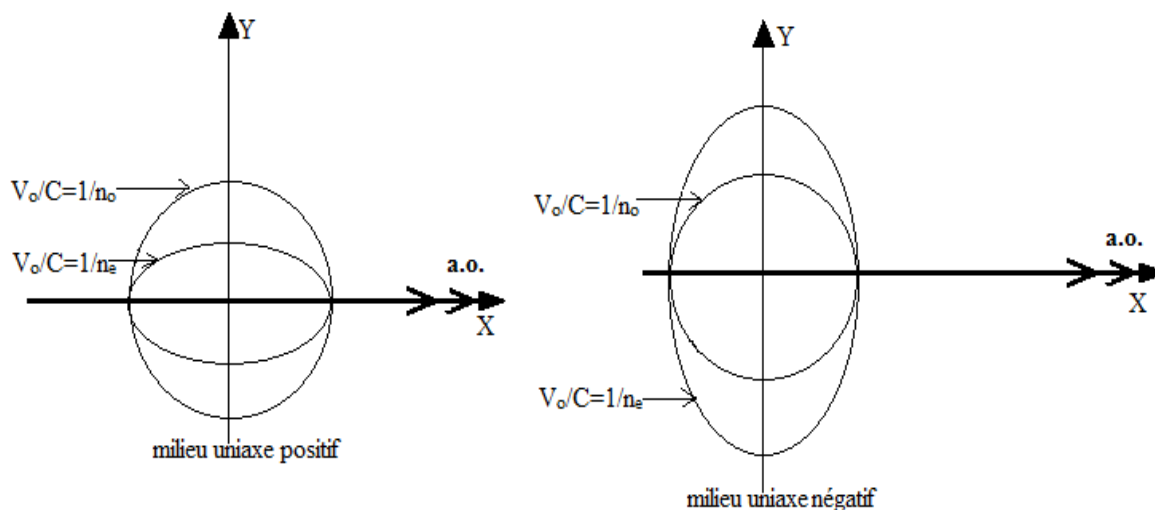
réfraction. La partie réelle se trouve entre les parenthèses et détermine le changement de phase du vecteur électrique du rayon incident, c'est-à-dire le changement de sa direction et de sa polarisation. La partie imaginaire se trouve dans l'exponentiel décroissant et détermine l'atténuation de la lumière c. à d. la diminution de son intensité soit par absorption ou par diffusion [25].

La deuxième propriété de l'indice de réfraction à considérer est que, dans certain cas, il peut prendre des valeurs différentes selon la direction de propagation de la lumière dans un matériel. Cette anisotropie est la source de la biréfringence et du dichroïsme mesuré par rhéologie optique.

### 1.9.1 Milieux uniaxes :

Deux indices principaux sont confondus : par exemple,  $n_2 = n_3 \equiv n_o$ , et les deux axes optiques se confondent alors en un seul. On note  $n_e \equiv n_1$  et  $n_o \equiv n_2$ . Deux cas de figure peuvent se produire suivant le signe de la biréfringence  $\Delta n \equiv n_e - n_o$ .

Le milieu est dit positif si  $\Delta n > 0$  et négatif si  $\Delta n < 0$  (Figure I.3) [9].



**Figure I.3** Coupe de la surface d'onde selon un plan contenant l'axe optique (a.o.) dans le cas d'un milieu uniaxe. (Nitrate de sodium)[9]

## I.10. L'application de la biréfringence

### I.10.1 Fabrication instrument optique

Les propriétés de double réfraction de cristaux tels que le quartz ou la calcite sont utilisées en optique pour former des polariseurs (prisme de Glan-Thompson, prisme de Glan-

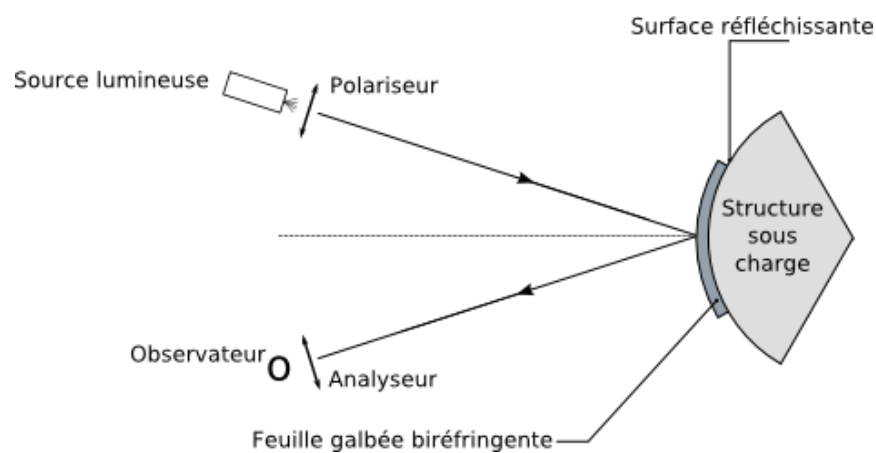
Taylor, prisme de Nicol...) ou des diviseurs de faisceaux (prisme de Rochon et prisme de Wollaston). On peut aussi utiliser le double indice de réfraction pour fabriquer des lames à retard [7].

### I.10.2 Application en microscopie

La biréfringence peut être mise à profit en microscopie. Le contraste interférentiel de Nomarski et les microscopes polarisants permettent de visualiser des objets de faible contraste : L'échantillon est placé entre deux polariseurs croisés, si bien que la lumière transmise par chacun de ses points dépend de la biréfringence locale. Si l'échantillon est constitué de plusieurs parties ayant une biréfringence différente, ces parties apparaissent avec des couleurs différentes, qui changeront lorsqu'on tourne l'échantillon dans son plan [26].

### I.10.3 Photoélasticimétrie

La photoélasticimétrie est une méthode expérimentale permettant de visualiser les contraintes existant à l'intérieur d'un solide grâce à sa photoélasticité. C'est une méthode principalement optique se basant sur la biréfringence acquise par les matériaux soumis à des contraintes. On l'utilise souvent dans les cas où les méthodes mathématiques et informatiques deviennent trop lourdes à mettre en œuvre [27].



**Figure I.5.** Le principe de la photoélasticimétrie plane par réflexion [27].

## Référence bibliographique

- [1] B. Maitte, *La recherche* 493 (2014) 104.
- [2] P. Bordet, *Précis d'optique cristalline*, Masson & Cie, (1968).
- [3] A.M. Jeppesen, *Am. J. Phys.*, 23(5) (1955) 300.
- [4] J.C. Thrierr, *Application de l'analyse spectrale à l'étude de la biréfringence*, Uni. Paris 1960.
- [5] S. Laneuville, *Étude de l'interaction associative entre la  $\beta$ -lactoglobuline et le xanthane natif ou le xanthane traité aux hautes pressions hydrodynamiques*, Uni. Laval, 2004.
- [6] L. Dettwiller, *Commentaire pour une présentation d'expériences d'optique* ; Bulletin de l'Union des physiciens 836 (2001) 1151.
- [7] R. Jouanisson, *Lumière polarisée : matériel et expérience* ; 838(1) (2001) 1579.
- [8] G. Bruhat, *Cours de Physique Générale : Optique* (6<sup>ème</sup> édition) ; Masson 5<sup>e</sup> partie, 1992.
- [9] R. A. Shelby, D. R. Smith, S. Schutz, *Science* 292 (2001) 77.
- [10] D. Sivoukhine, *Cours de Physique Générale : Tome IV (Optique)*, 2 Mir, Chapitre VII, 1984.
- [11] M. Born, E. Wolf, *Principle of Optics*; Pergamon Press, Chapter XIV, 1980.
- [12] E. Hecht, *Optics*, (2nd édition) Ad. Wesley, Chapter 8, 1987.
- [13] *Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*, cours de la Société Française d'Optique, 1994.
- [14] Y. Amnon, *Quantum Electronics*, Library of Congress, 1989.
- [15] C.C. Davis, *Lasers and Optoelectronics*, Cambridge University Press, 1996.
- [16] A.W. Knudsen, *Am. J. Phys.* 43 (1975) 888.
- [17] L. Dettwiller, *Détermination de l'axe lent d'une lame quart d'onde* ; Bulletin de l'Union des physiciens 835 (2001) 1023.
- [18] R. Jouanisson, *Lumière polarisée : matériel et expérience* ; Roland 838 (2001) 1579.
- [19] J.Kerr, *M. Phil.* IV 50 (1875) 337.
- [20] J.Kerr, *M. Phil.* IV 50 (1875) 446.
- [21] J. Billard, *R. Phys. App.* 1 (4) (1966) 311.
- [22] X. Thangle, *Étude du mécanisme de gélification du gel couplé  $\beta$ -lactoglobuline/gomme xanthane et des propriétés du gel*, Université Laval, 2014. Thèse.
- [23] E.L. Meyer, G.G. Fuller, R.C. Clark & W.M. Kulicke. *Investigation of Xanthan Gum Behavior under Shear Flow Using Rheoptical Techniques. Macromolecules*, 1993. Thèse.

- [24] Rheometric, *Optical Analysis Module, User's guide*. Rheometric Scientific 1998.
- [25] P. Pellat-Finet, *Optique de Fourier : Théorie métaxiale et fractionnaire*, chap.15 Springer (2009).
- [26] R. Taillet, *Optique physique: Propagation de la lumière*, De Boeck 2006.
- [27] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, 2008.



## II.1 Principe des calculs DFT

Le travail effectué pendant plusieurs décennies sur les méthodes de la densité a été motivé par la prise de conscience d'une double impasse théorique et technique vers lesquelles semblaient conduire les méthodes de la fonction d'onde.

Un prédécesseur de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la théorie élaborée à partir de 1927 par L. Thomas et E. Fermi. Les premiers résultats de cette théorie (à travers la fonctionnelle de Thomas-Fermi), n'étaient pas très bon, et avaient du mal à rendre compte de phénomènes tels que les liaisons chimiques. En effet, la fonctionnelle de Thomas-Fermi reposant sur une approximation de l'énergie cinétique, cela fausse les résultats et la rend moins intéressante que la méthode de calcul Hartree-Fock, par exemple [1-2]. Par la suite, avec la formalisation rigoureuse de la théorie et la proposition d'une excellente approximation pour la fonctionnelle de l'énergie, grâce à l'approche de Kohn-Sham [3], la DFT connaîtra, et connaît encore, depuis le début des années 60, un franc succès dans les calculs de structure électronique des atomes, pris dans leurs états fondamentaux. Sa version la plus simple, à savoir la LDA (Approximation Locale de la Densité) donnant des résultats souvent aussi bons que ceux des méthodes du type Hartree-Fock, pour des temps de calcul moindre [1- 2].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides. Nous avons utilisé dans ce manuscrit pour les équations de la mécanique quantique les unités atomiques, c'est-à-dire  $e^2 = 1$  et  $m_e = 1$ , ce qui donne des énergies en Hartree. [4]

### II.1.1. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la mécanique quantique décrivant l'évolution dans le temps du vecteur d'état  $|\psi\rangle$  d'un système quantique arbitraire. Elle s'écrit [5] :

$$H |\psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle \quad (\text{II.1})$$

Où  $H$  est l'hamiltonien du système ; Dans le régime stationnaire constitué par N électrons positionnés en  $\{\vec{r}_i\}$ , et M noyaux atomiques positionnés en  $\{\vec{R}_j\}$ ; on peut mener cette équation à un problème aux valeurs propres ;

$$(\tilde{T}_e + \tilde{T}_N + \tilde{V}_{ee} + \tilde{V}_{Ne} + \tilde{V}_{NN})\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E_n \psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- $\tilde{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i$  L'opérateur de l'énergie cinétique total des électrons.
- $\tilde{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^M \frac{\Delta_n}{m_n}$  L'opérateur de l'énergie cinétique total des noyaux.
- $\tilde{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  L'opérateur d'interaction coulombienne.
- $\tilde{V}_{NN} = \sum_{N=1}^M \sum_{N' \neq N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|}$  L'opérateur d'interaction noyaux-noyaux.
- $\tilde{V}_{Ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{N=1}^M \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|}$  L'opérateur d'interaction noyaux-électrons.

### II.1.2. L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité

Une fonction  $f$  d'une variable  $x$  associe un scalaire  $y = f(x)$  à tout scalaire  $x$ . Une fonctionnelle associe un scalaire  $x = F[f]$  à toute fonction  $f$ . Une intégrale définie de  $f(x)$ , par exemple, est une fonctionnelle de  $f$ . [6]

L'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde  $\psi$  normalisée selon :

$$E[\psi] = \langle \psi | \tilde{H} | \psi \rangle \quad (\text{II.3})$$

Des théorèmes dus à Kohn, Sham et Hohenberg établissent les faits suivants.

- Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale  $\rho(x, y, z)$  en tout point. L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho] \quad (\text{II.4})$$

La densité est la variable clé en DFT. Elle donne accès à toutes les grandeurs physiques du système. En effet, il est important de noter que toutes les observables d'un système quantique se trouvent totalement déterminées par celle-ci. Le système peut donc être décrit sans problème par la densité [7].

- Cet état fondamental est tel que  $\rho(x, y, z)$  minimise l'énergie. C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde. Calculer l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction  $\psi$  à  $3n$  variables d'espace à une fonction  $\rho$  à 3 variables. Le

problème est qu'on ne connaît à peu près rien de  $F$ , hormis le fait qu'elle doit exister...

### II.1.3. Méthode de Kohn-Sham

A la fois pour l'intérêt théorique fondamental et pour le développement numérique qui s'en est suivi, Walter Kohn [8] et John A. Pople [9] ont reçu le prix Nobel de chimie en 1998\*.

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique  $T$ , d'énergie potentielle des noyaux-électrons  $V_{Ne}$  et des électrons-électrons  $V_{ee}$ , tous fonctionnelles de la densité  $\rho$ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.5})$$

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de coordonnée  $r_1$  étant  $\rho(r_1)dv_1$ , on a:

$$V_{Ne}[\rho] = \int_{\infty} \sum_{i,k} \frac{Z_k \rho(\vec{r}_1) dv_1}{R_{ik}} \quad (\text{II.6})$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges  $\rho(r)dv$  placées en deux points distants de  $r_{12}$ , soit ;

$$J[\rho] = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (\text{II.7})$$

Mais ce terme, entre autres inconvénients, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de  $r_{12}$ . L'énergie d'échange (trou de Fermi) n'y est pas non plus incluse. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même électron a une certaine densité en  $r_1$  et en  $r_2$ , de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même (*self interaction*) ! Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (monoélectroniques). Ces orbitales de Kohn-Sham  $\varphi_i$  ne sont pas identiques aux orbitales HF « Hartree Fock » : ce sont celle d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes  $V_{Ne}$  et  $J$ . L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est monoélectronique est

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.8})$$

---

\*"To Walter Kohn for his development of the density-functional theory and to John Pople for his development of computational methods in quantum chemistry".

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est regroupé dans un terme  $E_{xc}$  d'échange-corrélation, soit finalement, en exprimant les densités en fonction des OM « Orbitales Moléculaires » de Kohn-Sham (KS) :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle + \sum_i \int_{\infty} \sum_{i,k} \frac{Z_k |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 dv_1}{R_{ik}} + \sum_{i,j>i} \iint_{\infty} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.9})$$

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de  $r_1$  et  $r_2$ . Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF. Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai fournit directement l'énergie corrélée.

$$H\psi_i = -\frac{\Delta}{2}\psi_i + V_{eff}(r)\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (\text{II.10})$$

Celles-ci sont appelées équations de Kohn et Sham. Ce sont des équations de Schrödinger à un électron dans lesquelles le potentiel effectif  $V_{eff}(r)$  traduit en pratique toutes les interactions avec les autres électrons. Par conséquent toute la difficulté du problème à N corps a été transférée dans  $V_{eff}(r)$ .

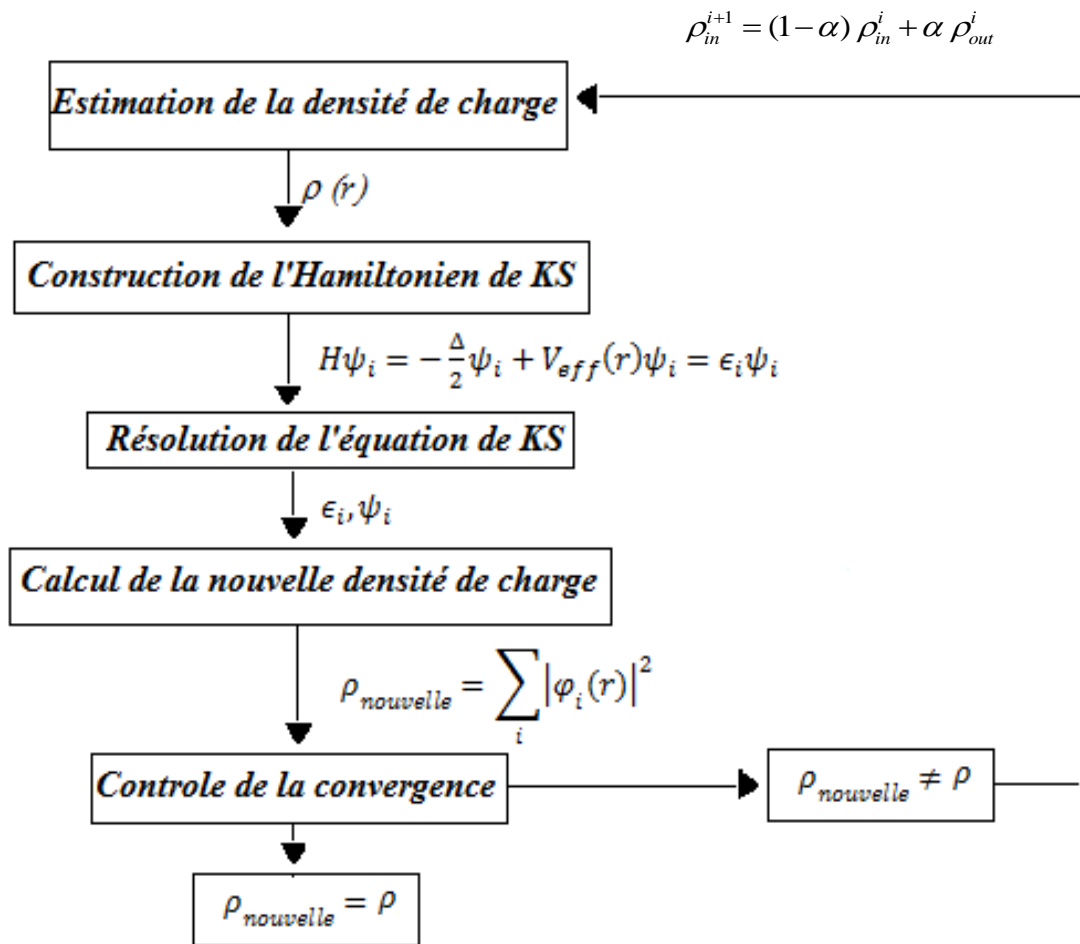
Il faut noter qu'à travers cette transposition physique et mathématique de Kohn et Sham, les  $\epsilon_i$  et  $\varphi_i$  ne sont plus les valeurs propres et les fonctions propres des états  $i$  correspondant au système des N électrons interagissant mais celles du système analogique : les N électrons non interagissant réalisant la même densité. Celles-ci sont par conséquent appelées énergies et fonctions d'ondes de Kohn et Sham, et ne pourront être considérées véritablement comme elles correspondant au système étudié. En principe, les  $\varphi_i$  sont de simples intermédiaires de calculs qui ne sont utiles qu'au calcul de la densité de l'état fondamental du système réel :

$$\rho(r) = \sum_i f_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.11})$$

Avec  $f_i$  le facteur d'occupation de l'état  $i$ . En dépit de ces remarques, les fonctions d'onde  $\varphi_i$  et valeurs propres  $\epsilon_i$  de Kohn et Sham sont en pratique utilisées afin d'avoir une représentation de la nature et de la localisation des états du système étudié. En revanche, la densité  $\rho(r)$  et l'énergie  $E(\rho)$  (fonctionnelle de cette même densité) ont une réalité physique. Enfin, l'équation de Kohn et Sham

doit être résolue de façon auto-cohérente (figure 1.1) afin de déterminer la densité de l'état fondamental (principe variationnel) puis l'énergie associée.

Jusqu'à présent l'approche DFT est exacte, pourvu que, d'une part,  $\rho(r)$  soit développable sur les orbitales mono électroniques (ce qui n'est pas toujours vrai pour certains systèmes pathologiques) et que, d'autre part, l'on ne s'intéresse qu'à l'état fondamental.



**Figure II.1** Schéma itératif de la procédure auto cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham [2] « l'indice  $i$  représente le nombre de l'itération et  $\alpha$  le facteur de mixage »

## II.2 Les principales méthodes de la DFT

Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange qui peut être connue exactement car elle découle du principe d'exclusion Pauli, et la deuxième la celle de la corrélation qui ne peut pas être obtenue que par la paramétrisation de résultats des calculs de type Monte-Carlo ou dynamique moléculaire [10].

### II.2.1. L'approximation de la densité locale LDA

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation est la *Local Density Approximation*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement [4]. Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation, respectivement. La LDA est basée sur les travaux de Slater pour la théorie de Hartree-Fock [11,12]. Dans cette approximation LDA (*Local Density Approximation*), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\mathbf{v} \quad (\text{II.12})$$

$\varepsilon_{xc}(r)$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ . Ainsi  $v_{xc}^{LDA}(r)$  dépend uniquement de  $\rho(r)$  et (II-1) prend alors une forme très simple : le potentiel effectif  $V_{eff}(r)$  ne dépend que de  $\rho(r)$  et l'équation de Schrödinger devient beaucoup plus simple à résoudre que les équations de Hartree-Fock où le potentiel est non local. Dans le même temps, (II-2) va au-delà de l'approximation des électrons indépendants puisque les effets des corrélations sont contenus dans  $v_{xc}^{LDA}(r)$ .

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \frac{d(\rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r)))}{d(\rho(r))} \quad (\text{II.13})$$

La LDA peut facilement être étendue aux systèmes polarisés en spin [13] (LSDA, *Local Spin Density Approximation*) avec

$$v_{xc}^{LSDA}(r) = \frac{d}{d\rho_{\sigma}(r)} \{[\rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)]\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r))\} \quad (\text{II.14})$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités  $\alpha$  et  $\beta$  sous la forme :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_{\alpha}(\vec{r}), \rho_{\beta}(\vec{r})) d\mathbf{v} \quad (\text{II.15})$$

Comme souligné précédemment, l'approximation de la densité locale est supposée donner de bons résultats dans les cas où la densité varie suffisamment lentement dans l'espace. Bien que cette condition ne soit pas souvent remplie, la LDA a donné d'excellents résultats dans les calculs de structure électronique. Pour éclaircir ce point, il est intéressant de noter que la LDA vérifie les règles de sommes suivantes [14, 15].

$$\rho_x(r, r') \leq 0 \quad (\text{II.16})$$

$$\int dr' \rho_x(r, r') = -1 \quad (\text{II.17})$$

$$\int dr' \rho_c(r, r') = 0 \quad (\text{II.18})$$

Les fonctions  $\rho_x(r, r')$  et  $\rho_c(r, r')$  sont respectivement les pertes de densité associées aux trous d'échange et de corrélation autour d'un électron en  $r$ . Le trou d'échange-corrélation  $\rho_{xc} = \rho_x + \rho_c$ , est défini par la relation

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho_{xc}(r,r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.19})$$

Physiquement ce trou représente la perte de densité autour de l'électron en  $r$  dû au principe de Pauli et à la répulsion coulombienne. Cette perte, d'après les équations (II.17, II.18), correspond exactement à un électron, indépendamment de la force du couplage électron-électron. Il est clair dans l'équation (II-19) que le trou d'échange-corrélation joue un rôle très important dans l'obtention de  $E_{xc}$ . En fait, cette énergie est la somme des énergies de Coulomb de chaque électron interagissant avec son trou d'échange-corrélation. En raison de la symétrie sphérique de l'interaction de Coulomb une connaissance complète du trou d'échange-corrélation n'est pas nécessaire pour obtenir  $E_{xc}$ , seule la moyenne sphérique est importante. Gunnarsson et collaborateurs [15] ont montré que malgré les différences entre le trou de la densité locale et le trou réel, leurs moyennes sphériques étaient comparables même dans des systèmes très inhomogènes expliquant en partie les succès de la LDA en structure électronique.

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = -3 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [\rho_{\uparrow}^{\frac{3}{4}} + \rho_{\downarrow}^{\frac{3}{4}}] \quad (\text{II.20})$$

Avant de mettre en évidence les failles et les limites intrinsèques de l'approximation de la densité locale il est bon d'insister sur ses performances et ses nombreux succès. Pour des atomes ou des molécules simples la théorie des perturbations à N-corps (TPNC) ou les interactions de configurations (IC) sont plus adaptées et donnent des réponses plus précises que la LDA. L'intérieur des atomes est extrêmement difficile à décrire en raison des rapides variations de la densité dans ces régions. Pour des solides par contre, la TPNC et les IC sont très "prohibitives" en temps de calcul et c'est là où la DFT-LDA est la plus appliquée. Une raison évidente de ces succès est que l'on s'intéresse le plus souvent à des *différences d'énergie*. Les énergies de liaison, de cohésion et les paramètres sont sous-estimés à 1 eV [16, 17], une erreur de 2 à 3 fois plus large est observée systématiquement dans certains systèmes s-d. Les distances d'équilibre sont généralement précises à 0,1 Å près [18]. La géométrie et

les densités de charge sont également bien reproduites. Et le point essentiel : les tendances physiques sont le plus souvent correctes, ce qui fait de la DFT-LDA un véritable outil prédictif.

Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que l'énergie de liaison de types Van der Waals [4] etc....

Les formes les plus communément utilisées pour l'énergie et le potentiel d'échange en LDA sont celles de Kohn-Sham et Wigner [19], von Barth-Hedin [13], Gunnarson-Lundqvist[14], Vosko *et al* [20] et Perdew et Wang[21] .

### II.2.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation des gradients [22,23] consiste à aller plus loin que l'approximation strictement locale de la L(S)DA pour l'expression du terme d'échange et de corrélation. Dans l'approximation L(S)DA, le potentiel d'échange et de corrélation en  $r$  ne dépend que de la densité  $\rho(r)$ . Dans l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point  $\rho(r)$ , mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$ , on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int dr \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (\text{II.21})$$

De la forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) dv \quad (\text{II.22})$$

La GGA améliore généralement les propriétés d'équilibre obtenues en L(S)DA, mais cette amélioration n'est pas systématique car la GGA surcorrige parfois la LDA [24, 25]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en L(S)DA [20]. Le cas du fer en est un bon exemple, où la structure bcc est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [26].

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} F[S(r)] d^3r \quad (\text{II.23})$$

Où  $F(S)$  est le facteur de perfectionnement et  $S = \frac{|\nabla\rho|}{2\rho(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}}$ . Dans le cas de L(S)DA  $F(S) = 1$  qui est

la fonctionnelle exacte pour le gaz homogène d'électrons.



La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91. Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, d'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86 [18]. Le facteur  $F(S)$  de la partie d'échanges de ces méthodes est  $F_{(S)}^{PW91}$  [27] et  $F_{(S)}^{PBE}$  [28] :

$$F_{(S)}^{PW91} = \frac{1+0.19645 S \operatorname{arc} \sinh(7.7956 S)+(0.2743-0.1508 e^{-100S^2})S^2}{1+0.19645 S \operatorname{arc} \sinh(7.7956 S)+0.004)S^4} \quad (\text{II-24})$$

$$F_{(S)}^{PBE} = 1 + K - \frac{K}{1+\frac{v}{K}S^2} \text{ avec : } K = 0.804 \text{ et } v = 0.21951 \quad (\text{II.25})$$

$K$  se déduit de la limite asymptotique imposée par Lieb et Oxford [28] ;  $v$  se déduit grâce à la limite correcte du gaz uniforme d'électrons dans l'approximation locale [30, 31].

$$F_{(S)}^{PBE} = 1 + vS^2 +_{S \rightarrow 0} \dots + O(S^2) \quad (\text{II-26})$$

### II.2.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [32], a été publiée par Tran et Blaha [33]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans les dernière versions du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [34] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [32] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [33] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [34-37] et la méthode GW [37-39]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [33] a la forme suivante :

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-27})$$

L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.  $\rho_\sigma(r)$  est la densité d'électrons :  $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$  et le terme  $t_\sigma(r)$  est la densité d'énergie cinétique :  $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}$  et le potentiel de Becke-Roussel (BR)  $v_{x,\sigma}^{BR}(r)$  [40] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left( 1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II-28})$$

Le terme  $x_\sigma$  dans l'équation (28) a été déterminé à partir de  $\rho_\sigma(r), \nabla \rho_\sigma(r), \nabla^2 \rho_\sigma(r)$  et  $t_\sigma(r)$  ; tandis que le terme  $b_\sigma(r)$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[ \frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-29})$$

Le facteur  $c$  dans l'équation (II-28) représente la principale modification qui se trouve dans la formule de la fonctionnelle.

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-30})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables ( $\alpha = -0.012$  (sans dimension) et ( $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$ ) et  $V_{cell}$  est le volume de la maille unitaire. Pour  $c=1$ , nous avons la reproduction du potentiel Beck et Johnson original.

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II-31})$$

En variant  $c$  pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à  $c$  [33]. Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps,  $c_{opt}$  (la valeur de  $c$  qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1 à 1.3 alors que pour les solides d'un gap plus large,  $c_{opt}$  est plus grand (sa valeur varie de 1.4 à 1.7) [41]. En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [42], Tran et Blaha [33] ont utilisé l'équation (II-28) pour ajuster la valeur de  $c$  par rapport à la valeur de  $c_{opt}$ . Donc, l'équation (II-28) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par  $c$ .

### II.2.5. Méthodes DFT et méthodes en ondes planes

Les méthodes DFT ont connu un succès foudroyant. En particulier, la méthode B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) s'est avérée efficace pour un grand nombre de systèmes organiques et inorganiques. Et pour donner une expression des termes densités, potentiels et énergies précédents tels qu'ils sont implémentés dans un code de calcul ondes-planes (PW). Leur expression

nous permettra de mettre en évidence les termes nécessitant une attention particulière, car lourds à évaluer, ainsi que de souligner les différences qui existent entre les deux implémentations numériques existantes. Les fonctions d'ondes monoélectroniques  $\Phi_i$ , solutions des équations de Kohn-Sham, sont développées sur une base. Deux grandes catégories de bases existent : les bases localisées et les bases délocalisées. Certaines méthodes sont exclusives et n'utilisent que l'une ou l'autre, essentiellement des orbitales atomiques ou des gaussiennes dans le premier cas et des PW dans le second. D'autres ne procèdent pas de cette façon et mélangent les deux bases (localisée et délocalisée), la première décrivant le cœur et la seconde la région interstitielle : ce sont les méthodes de type "Linear Muffin-Tin Orbital" (LMTO) et "Linear Augmented Plane-Wave" (LAPW) [43 - 45] ou bien "Projector Augmented-Wave" (PAW) [46].

### II.2.5.1. Les ondes planes

La base d'ondes planes, délocalisée, est la plus couramment utilisée en physique du solide. Elle a en effet prouvé à plusieurs reprises son efficacité et sa facilité d'utilisation [47]. Selon le théorème de Bloch [48], la périodicité des fonctions d'ondes du système est déterminée par la périodicité du réseau cristallin. Les fonctions d'ondes de Bloch s'écrivent naturellement, sous la forme d'une somme d'ondes planes (PW) :

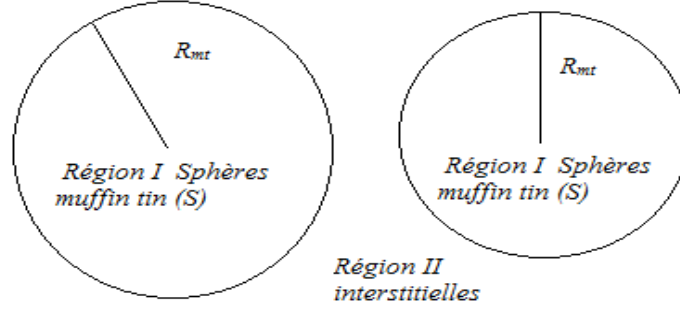
$$\Phi_{nk}(r) = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_G C_{nk}(G) e^{i(k+G).r} \quad (\text{II.32})$$

Avec  $G$  les vecteurs du réseau réciproque,  $k$  les vecteurs d'onde appartenant à la première zone de Brillouin,  $n$  l'index de bande et le volume du système. Au niveau numérique, la périodicité du système réel est prise en compte par l'utilisation conjointe d'une cellule unité de simulation (super-cellule) et des conditions aux bords périodiques (PBC).

### II.2.5.2. La méthode APW

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater que par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions (**Figure 1.2**) :

- (I) La région des sphères appelées « **Muffin-Tin** » englobant les électrons à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique ;
- (II) La **région interstitielle** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères : entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous les deux plus lisses.



**Figure II.2** Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon  $R_{mt}$  et en une région interstitielle (II) adoptée dans la méthode APW.

A l'intérieur de la sphère muffin tin (S), une combinaison linéaire des harmoniques sphériques  $Y_{lm}(\vec{r})$  est utilisée pour définir la fonction d'onde  $\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)_{(S)}$

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} & (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{pour } r < R_{\alpha} & (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (II.33)$$

Tel que  $\Omega$  est le volume de la cellule unitaire (de la sphère muffin-tin),  $C_{\vec{G}}$  est un coefficient du développement en ondes planes déterminé par le Principe variationnel de Rayleigh Ritz [49]. La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure cutoff paramètre  $R_{mt} * K_{max} = 5-9$ , d'où  $R_{mt}$  est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et  $K_{max}$  est la magnitude du plus large vecteur d'onde  $\vec{K}$  dans la première zone de Brillouin irréductible,  $\vec{G}$  est le vecteur du réseau réciproque et,  $\vec{r}$  est la position à l'intérieur des sphères (S).  $u_l^{\alpha}(r, E)$ ,  $Y_{lm}(\vec{r})$ ,  $A_{lm}^{\alpha}$  représentent la fonction radiale, l'harmonique sphérique, et les coefficients du développement en harmoniques sphériques, respectivement. La base APW est une base dépendante de  $\vec{G}$ , comme l'est la base d'ondes planes.

La fonction  $u_l^{\alpha}(r; E)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre  $\alpha$  qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{\alpha}(r) - E_l \right\} r u_l^{\alpha}(r, E) = 0 \quad (II.34)$$

Dans laquelle  $V^\alpha(r)$  représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et  $E_1$  représente l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [50]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2 ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 ru_2}{dr^2} \quad (\text{II.35})$$

Dans laquelle  $u_1$  et  $u_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que : dans la région I ; les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ; et dans la région II ; les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsqu'elle est égale à une valeur propre. De manière à assurer la continuité de la fonction  $\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$ , une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients  $A_{lm}^\alpha$  en fonction des  $C_{\vec{G}}$  à partir du développement en harmoniques sphérique des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition [51 - 53] :

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} j_l \left( |\vec{G} + \vec{K}| R_\alpha \right) Y_{lm}^* (\vec{G} + \vec{K}) \quad (\text{II.36})$$

De ce fait, les coefficients  $A_{lm}^\alpha$  sont complètement déterminés par les coefficients  $C_{\vec{G}}$  et les paramètres  $E_1$  qui constituent les coefficients vibrationnels dans cette méthode.

Dans cette méthode, les fonctions APWs constituent des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais uniquement pour l'énergie  $E_1$ . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie  $E_1$  doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice  $\vec{K}$ . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$  donné) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie [52, 53].

#### II.2.5.4. La méthode LAPW

Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel, Dans chacune de ces régions, une base de la fonction d'onde optimale est choisie. Cette méthode LAPW

fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones [55]. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques  $u_l(r)Y_{lm}(\vec{r})$ , et de leurs dérivées  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\vec{r})$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $u_l(r)$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\vec{r})$  doit satisfaire la condition suivante [56] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{u}_l(r) = ru_l(r) \quad (\text{II.37})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales  $u_l$  et  $u'_l$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [56] :

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \quad \left( i.e. \vec{r} \in II \right) \\ \sum [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \quad \left( i.e. \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

Où  $B_{lm}^{\alpha}$  sont les coefficients correspondant à la fonction  $\dot{u}_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}^{\alpha}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire de  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

Dans cette méthode, le nombre de fonctions de base est déterminé par la forme de la densité électronique(ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomique. La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie  $E_l$  au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semi-cœur, intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie  $E_l$

peut s'avérer insuffisant. Dans ce cas de figure, la méthode LAPW+LO, établie par Singh [54] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.

### II.2.5.5. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjostedt, Nordstrom et Singh [55] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie ; mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $u_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+ lo» est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

- Dans la région I des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées,  $E_l^\alpha$  [56]:

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha & (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{pour } r < R_\alpha & (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (II.39)$$

- Dans la région II des orbitales locales [56] :

$$\phi_{\alpha, lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha & \left( i.e. \vec{r} \in II \right) \\ (A_{lm}^{\alpha', lo} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha', lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l)) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha & \left( i.e. \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (II.40)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « LO » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$

ne dépendent plus de  $\bar{G}$  et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit  $R_\alpha^{\min} \cdot K_{\max}$  d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO [56].

### II.2.5.6. La méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented plane Waves : FP-LAPW) telle qu'elle est implémentée dans le code wien2k [56], la base LAPW donnée par l'équation (II-38) et la base APW+lo donnée par les équations (II.39) et (II-40) sont impliquées et utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudiés comme c'est expliqué ci-dessus. En revanche, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. En effet, le potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère muffin tin. Il est développé en harmoniques (dans chaque atome sphérique muffin tin) et en séries de Fourier (dans les régions interstitielles) :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} U_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K U_K e^{iK\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

Le potentiel a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques. L'introduction d'un potentiel de ce type donne à la méthode FP-LAPW la caractéristique « full potentiel » car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace [56].



## Références bibliographiques

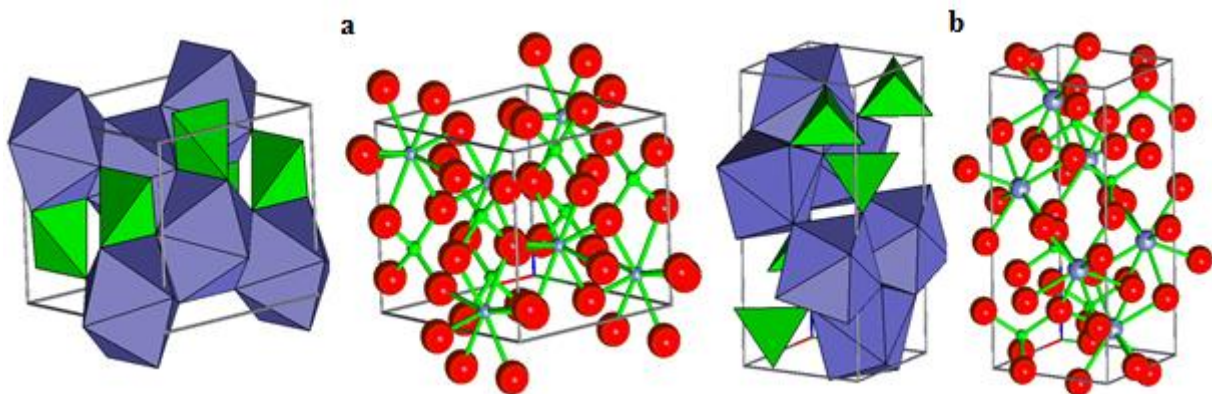
- [1] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, *Lecture notes in Physics*, Vol. 620, Springer, Berlin, 2003.
- [2] K. Burke and friends, *The ABC of DFT*, Department of Chemistry, University of California, Irvine, 2007.
- [3] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [4] V. Trinite. *Etude théorique des phases du titane*. Physics. Ecole Polytechnique X, 2006 France.
- [5] E. Schrödinger, *Quantisierung*, *Ann. D. Phys.* 79 (1926) 361.
- [6] P. Chaquin, *Manuel de Chimie Théorique, application à la structure et à la réactivité en chimie moléculaire* ; Ellipsses, 2000.
- [7] B. Baurens, *Génération de pseudo-potential atomique pour des matériaux semi-conducteurs*, Université Claude Bernard Lyon1, 2010
- [8] W. Kohn, Nobel Lecture, *Rev. of Mod. Phys.* 71 (1999) 1253.
- [9] J. Pople, Nobel Lecture, *Rev. of Mod. Phys.* 71 (1999) 1267.
- [10] D.M. Eperley, B.J. Alder, *Phy. Rev. Lett.*, 45 (1980) 566.
- [11] M. Sahnoun, *Density functional study of perovskite-like fluorides*, 2005, thèse.
- [12] J. Slater, vol. I-IV, McGraw-Hill, New York, 1960.
- [13] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5 (1972) 1629.
- [14] O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 4274.
- [15] O. Gunnarsson, M. Jonson, B.I. Lundqvist. *Phys. Rev. B* 20 (1979) 3136.
- [16] R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. of Mod. Phys.* 61 (1989) 689.
- [17] J. Kübler, V. Eyert, *Electronic structure calculations, Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, K. H. J. Buschow VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992.
- [18] J. Bouchet, *Etude du plutonium en phase  $\beta$  et de ses alliages avec les éléments de la colonne IIIB*; Université de Paris 6, 2000.
- [19] S. Lundqvist, N. H. March. Plenum Press, New York, 1983.
- [20] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [21] J. P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [22] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985) 1665.
- [23] J. P. Perdew. *Physica B* 172 (1991) 1.
- [24] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, M. Cohen, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 9829.
- [25] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwarz, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 11266.
- [26] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1997.
- [27] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.

- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 18.
- [29] E.H. Lieb, S. Oxford, Inter. J. of Quan. Chem. 19 (1981) 439.
- [30] C. Bowen, G. Sugiyama, B.J. Alder, Phys. Rev. B 50 (1994) 14838.
- [31] S. Moroni, D.M. Ceperley, G. Senatore. Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 689.
- [32] A. D. Becke, E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 014104.
- [33] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [34] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, J. Phys.: Cond. Mat. 19 (2007) 196208.
- [35] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, R.L. Martin, J. Chem. Phys. 123 (2005) 174101.
- [36] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber, and J. G. Ángyán, J. Chem. Phys. 124 (2006) 154709.
- [37] T.M. Henderson, J. Paier, G.E. Scuseria, Phys. Stat. Sol. (b) 248 (2011) 761.
- [38] V. Faliev, M.V. Schilfgaard, T. Kotani. Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 126406.
- [39] W.G. Aulbur, L. Jonsson, J.W. Wilkins, Sol. Stat. Phys. 54 (2000) 1.
- [40] A. D. Becke, M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39 (1989) 3761.
- [41] M. Shishkin, M. Marsman, G. Kresse. Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 246403.
- [42] A. V. Krukau, G. E. Scuseria, J. P. Perdew, A. Savin, J. Chem. Phys. 129 (2008) 124103
- [43] O. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [44] D. Singh, P.H. Holloway, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1994.
- [45] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A. Freeman, Phys. Rev. B 24 (1981) 864.
- [46] P. Bloch, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [47] M. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. of Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
- [48] N. Ashcroft, N. Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders College, Philadelphia, (1976).
- [49] W. Ritz, *Annales de Chimie et de Physique* 13, 145 (1908) 172.
- [50] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [51] D.D. Koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F5 (1975) 2041.
- [52] J.C. Slater, Adv. Qua. Chem. 1 (1964) 35.
- [53] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2, Chap. 8, McGraw-Hill, New York (1965).
- [54] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [55] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, Sol. Sta. Com. 114 (2000) 15.
- [56] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

### III.1 Introduction

Les composés de famille  $RVO_4$  (R est un élément terre rares  $R = Y, Sc$ ) ont été largement utilisés comme matériau optique prometteur pour la propriété de biréfringence qui est le facteur principal dans les applications laser à l'état solide. Ils sont également employés dans les photocatalyseurs thermo-phosphores. Ces composés se cristallisent dans la structure de zircon  $ZrSiO_4$  (l'espace de groupe  $I4_1/amd$  et  $Z = 4$ ) en conditions ambiantes, et ils se transforment à pression modérée à une phase de type scheelite plus dense (espace groupe  $I4_1/a$  et  $Z = 4$ ) tels que le  $CaWO_4$ .

Le phénomène de la transition de phase du zircon vers la scheelite a suscité beaucoup d'intérêt. Une des caractéristiques des transitions de phase sous l'effet des pressions induites dans les composés  $ABO_4$  est la tendance à augmenter le nombre de coordination pour les cations A et B [1]. En particulier, une explication systématique des structures cristallines de plusieurs oxydes  $ABO_4$  a été proposée sur la base des rayons des cations A et B [1]. Dans le cas du vanadate  $YVO_4$ , on propose les deux phases suscitées la zircone et la scheelite. Elles sont énergétiquement compétitives dans la plage de pression prise en compte dans nos calculs.



**Figure III.1.** La structure cristalline de la  $AVO_4$

a) la phase zircon, b) la phase scheelite

La figure III.1 (a) montre un détail de la structure  $AVO_4$  de type zircon, qui appartient à l'espace de groupe  $I4_1/amd$ . Cette structure se compose des tétraèdres isolés  $VO_4$ , allongés parallèlement à l'axe c, et partageant les coins et les arêtes avec les dodécaèdres triangulaires  $AO_8$ , celui-ci qui peut être décrit comme deux tétraèdres interpénétrant  $AO_4$ . Ces dodécaèdres partagent les arêtes des uns avec celles des autres pour former des chaînes parallèles à l'axe c. Les chaînes sont reliées latéralement par quatre arêtes partagées, deux dans chacune des directions cristallographiquement équivalentes, l'axe a et l'axe b. Les chaînes des polyèdres  $AO_8$  sont

croisées et liées par le partage des coins avec le tétraèdre  $VO_4$ . Les polyèdres  $VO_4$  et  $AO_8$  forment aussi une chaîne d'arêtes connectées des polyèdres  $VO_4$  et  $AO_8$  alternés parallèles à l'axe  $c$ , qui se trouvent entre les canaux inoccupés. Ces chaînes d'arêtes connectées comprennent une caractéristique particulièrement importante dans la structure telle qu'elle se manifeste dans plusieurs propriétés physiques des oxydes de zirconium [1].

La figure III.1(b) représente un détail de la structure de type scheelite tétragonale proposé pour le composé  $YVO_4$ . De nombreux composés  $ABO_4$ , avec des atomes A et B ayant les valences +3 et +5, respectivement, cristallisent dans la structure scheelite (espace de groupe :  $I4_1/a$ ). Du point de vue cationique, la structure scheelite se compose de deux réseaux de diamants intercalés : un pour les cations A et un autre pour les cations B. Dans le polymorphe d' $YVO_4$  de type scheelite, les cations d'yttrium sont coordonnés par huit anions d'oxygène avec deux distances différentes, formant ainsi des unités polyédriques  $YO_8$ . D'autre part, les cations de vanadium sont reliés par quatre anions d'oxygène, formant des unités tétraédriques  $VO_4$  isolées. Les dodécaèdres  $VO_8$  dans la scheelite partagent des arêtes avec les polyèdres  $VO_8$  adjacentes, formant ainsi des chaînes en zigzag le long de l'axe- $c$ . Ces chaînes sont croisées et liées par les tétraèdres  $YO_4$  tout en partageant avec eux leurs coins.

Les phases scheelite et zircon sont des structures liées par des opérations cristallographiques typiques [1]. Parmi leurs similitudes il convient de noter que les deux structures montrent un environnement de coordination identique. Cependant les tétraèdres  $VO_4$  dans le zircon sont moins déformés que dans la structure scheelite, en outre, la dernière structure est plus dense que la première.

### III.2 Détails des calculs

Les calculs sont effectués avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented plane Waves : FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k; dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé deux approximations celle du gradient généralisé (GGA) paramétré par Perdew et al. [2] (GGA-PBE) et pour le calcul des propriétés électroniques et optiques la méthode Tran-Blaha, lors de l'application d'une version modifiée de Becke et Johnson (TB-mBJ) [3]. Cette nouvelle possibilité permet d'améliorer la précision de l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs et des isolants [3].

Les paramètres suivants : fonctions d'onde  $\psi$ , les densités électroniques  $\rho$  et le potentiel  $v$  sont développés en combinaison harmoniques sphériques multiplié par les fonctions radiales

autour des sites atomiques  $l_{max}$ , et un développement en série de Fourier dans la région interstitielle. Cette région est limité par un cutoff (rayon de coupure)  $R_{mt}^{min} * k_{max}$  ( $R$  est le plus petit rayon de la sphère MT,  $k_{max}$  est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes) ; ce paramètre est la norme du plus grand vecteur d'onde utiliser pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Pour éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin) et s'assurer de l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin) on doit faire le bon choix des rayons de Muffin-tin  $R_{mt}$  pour les atomes Y, V, Sc, et O.

Avant d'étudier n'importe qu'elle matériaux on doit faire des tests de convergences pour avoir des bon résultats avec le minimum d'énergie. En effectuant ces tests de convergences sur la norme du plus grand vecteur d'onde utiliser pour le développement en ondes planes de la densité de charges  $G_{max}$  pour  $ScVO_4$  et  $YVO_4$  ; et le nombre de points k considérer dans la première zone de Brillouin irréductible. Ces paramètres sont recueillis pour les deux matériaux dans le tableau III-1

**Tableau III-1** : Les valeurs :  $R_{mt}$ ,  $R_{mt} * K_{max}$ ,  $l_{max}$ ,  $G_{max}$  et  $K_{points}$  d' $AVO_4$  ( $A= Y ; Sc$ ) dans les structures Zircon et Scheelite.

GGA-PBE et TB-mBJ	$R_{mt}$ (u.a)				$R_{mt} * K_{max}$	$l_{max}$	$G_{max}$	$K_{points}$
	Y	Sc	V	O				
<b>YVO4-scheelite</b>	2.21	-	1.57	1.39	8	10	12	500
<b>YVO4-zircon</b>	2.17	-	1.61	1.33	8	10	12	500
<b>ScVO4-scheelite</b>	-	1.78	1.71	1.51	8	10	14	500
<b>ScVO4-zircon</b>	-	2.03	1.61	1.43	8	10	14	500

**III.3 Propriétés structurales et transitions de phases**

Dans les conditions ambiantes,  $RVO_4$  ( $R = Y ; V$ ) se cristallise dans la structure tétragonale centré de type  $ZrSiO_4$ , avec un espace de groupe  $I4_1/amd$  ( $N^\circ 141$ ) à une pression plus haute HP ce composée commence à se transformer dans une autre structure de type  $CaWO_4$ , avec un espace de groupe  $I4_1/a$   $N^\circ 88$ . Les atomes R (Y; Sc) ; V et O sont positionnés à 4a (0,3/4,1/8), 4b (0,1/4,3/8) et 16f (0, x , y) dans la phase zircon respectivement; et dans la phase scheelite ces atomes sont positionnés à 4a (0,1/4,5/8), 4b (0,1/4,1/8) et 16f (x, y, z) où

les valeurs de  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont déterminées après une relaxation atomique des deux phases durant l'optimisation [7] les données sont dans le tableau III-2.

Pour déterminer les paramètres constants à l'équilibre, module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  par rapport à la pression, on doit calculer l'énergie totale  $E_{\text{Tot}}$  par rapport au volume  $V$  de la maille élémentaire des deux phases des composés  $\text{YVO}_4$  et  $\text{ScVO}_4$  qui sont adaptés aux équations d'états de Birch-Murnaghan [4], qui sont représentés dans la Figure.III.2 pour  $\text{YVO}_4$  et la Figure III.3 pour  $\text{ScVO}_4$ . Il est intéressant de noter ici que les paramètres de maille,  $a$  et  $c$  et les coordonnées  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , ne sont pas fixés par la symétrie, nous devons donc avoir le rapport  $c/a$  et  $x$ ,  $y$ ,  $z$  pour chaque volume afin d'obtenir la structure cristalline optimisée qui minimise l'énergie totale. Pour chaque volume, on change le rapport  $c/a$  en maintenant le volume constant et le calcul de l'énergie totale correspondant à chaque rapport, et le meilleur rapport  $c/a$  qui minimise l'énergie totale. Les paramètres  $x$ ,  $y$ ,  $z$  devraient également être assouplies afin d'avoir un minimum d'énergie totale.

Pour des fins de comparaison les résultats obtenus avec d'autres résultats théoriques existants et des résultats expérimentaux sont énumérés dans le tableau III-2.

**Tableau III-2** : les paramètres structural à la pression zéro de  $AVO_4$  ( $A = Y ; Sc$ ) dans les phases zircon-type et scheelite-type.

Type de structure		YVO <sub>4</sub> - Zircon	YVO <sub>4</sub> -Scheelite
Espace de groupe		I4 <sub>1</sub> /amd (#141)	I4 <sub>1</sub> /a (#88)
Paramètres de maille	a(Å)	7.1100	5.0700
		7.1790 <sup>11</sup>	5.0800 <sup>13</sup>
	Exp.	7.1220 <sup>12</sup>	5.0320 <sup>12</sup>
	c(Å)	6.2800	11.3020
		6.3130 <sup>11</sup>	11.3480 <sup>13</sup>
	Exp.	6.2910 <sup>12</sup>	11.2330 <sup>12</sup>
Bulk modulus	B(GPa)	164.5780	168.1480
	Exp.	123.3000 <sup>13</sup>	144.4000 <sup>13</sup>
	B'	4.1070	4.2240
	Exp.	5.4000 <sup>24</sup>	3.8000 <sup>13</sup>
		4.4000 <sup>12</sup>	4.5000 <sup>12</sup>
Positions atomiques	Y	(0,3/4,1/8)	(0,1/4,5/8)
	V	(0,1/4,3/8)	(0,1/4,1/8)
	O	(0,0.4351, 0.2028)	(0.2545, 0.1505, 0.0444)
Distances interatomiques	Y-O(Å)	2.2916	2.3380
		2.4433	2.5490
	Y-V(Å)	3.1400	3.5850
	V-O(Å)	1.7034	1.6580
Angles O-V-O(°)		101.1790	105.8630
		113.7690	116.9550
Type de structure		ScVO <sub>4</sub> -Zircon	ScVO <sub>4</sub> -Scheelite
Espace de groupe		I4 <sub>1</sub> /amd (#141)	I4 <sub>1</sub> /a (#88)
Paramètres de maille	a(Å)	6.5614	5.1208
		6.7887 <sup>10</sup>	5.2461 <sup>5</sup>
	c(Å)	5.8549	11.4150
Bulk modulus	B(GPa)	6.1392 <sup>10</sup>	11.6988 <sup>6</sup>
		182.8153	344.9118
	B'	178.0000 <sup>6</sup>	210.0000 <sup>8</sup>
		4.2632	3.5196
Positions atomiques	Sc	(0,3/4,1/8)	(0,1/4,5/8)
	V	(0,1/4,3/8)	(0,1/4,1/8)
	O	(0, 0.4410, 0.1972)	(0.2583, 0.0951, 0.0492)
Distances interatomiques	Sc-O(Å)	2.0673	2.3427
		2.2670	2.2016
	V-O(Å)	1.7686	1.7686
	Sc-V(Å)	3.4301	3.4301
Angles O-V-O(°)		114.0010	121.4560
		100.7480	103.8320
		135.4790	104.8600

Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles [12,13]. La différence entre les valeurs calculées et celles de l'expérience des constantes de réseau (a, c) sont de l'ordre de (0.0016, 0.0017) et (0.007, 0.0061) pour le YVO<sub>4</sub> et de (0.035 et 0.049) et (0.024 et 0.025) pour le ScVO<sub>4</sub>, respectivement pour la zircon et la scheelite, ce qui confirme la validité et la fiabilité des paramètres retenues dans notre calcul. Ces résultats sont également en bon accord avec ceux calculés précédemment [10,11].

Les valeurs rapportées par les références [12,13] des dérivées du module de compressibilité pour YVO<sub>4</sub> sont similaires à nos résultats, par contre les valeurs du module de compressibilité sont surestimées par rapport à celle obtenue.

Pour les matériaux YVO<sub>4</sub> et ScVO<sub>4</sub>, la figure III.2-a et la figure III.3-a, représentant l'évolution de  $E_{\text{tot}}$  par rapport à V, montrent bien que la structure de type Zircon est la plus stable à la pression zéro des deux matériaux, ce qui indique que sous l'effet de pression la phase zircon subit une transition vers la phase Scheelite.

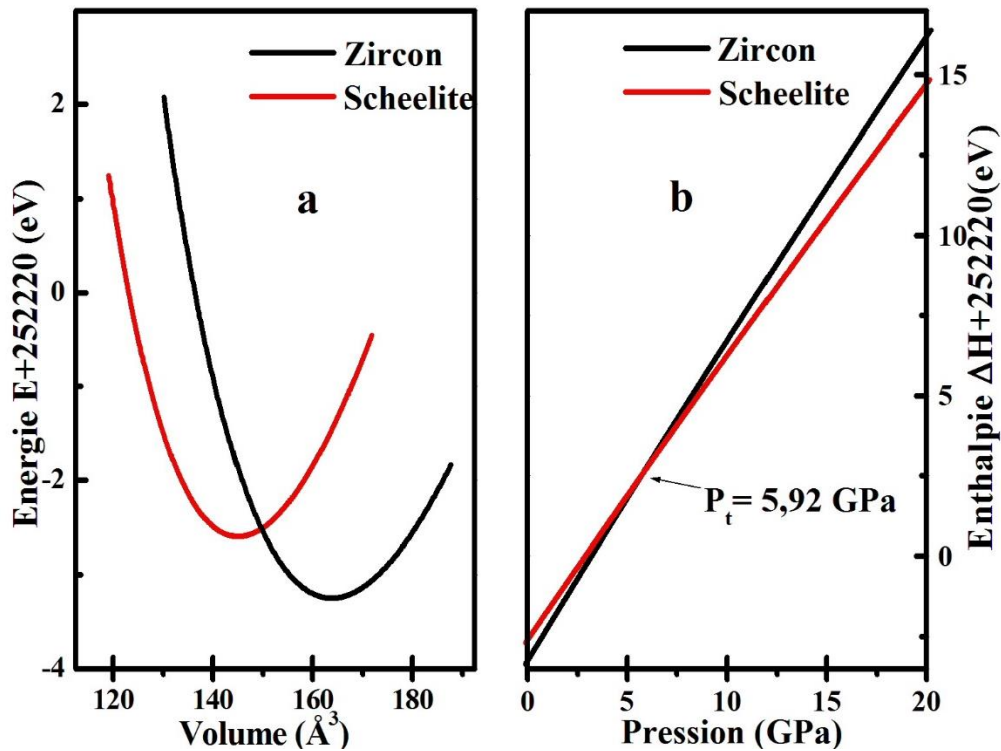
La stabilité d'une structure particulière est déterminée par le minimum de l'énergie libre de Gibbs donnée par :

$$G = E_0 + PV + TS \quad (\text{III.1})$$

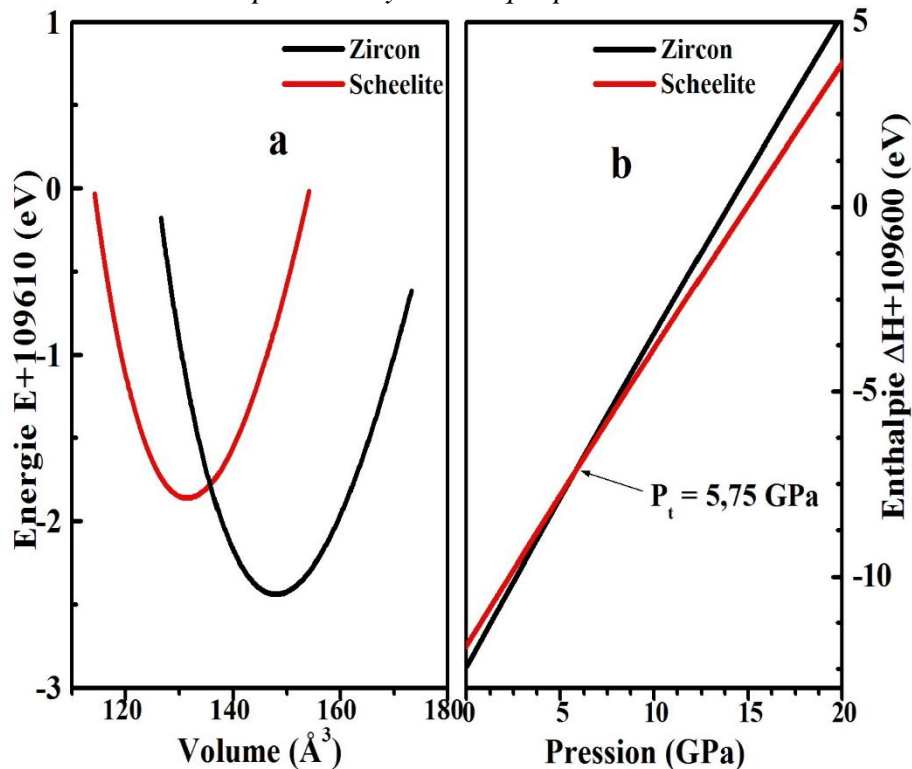
Nos calculs sont effectués à 0 K, pour cela l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie  $H = E_0 + PV$ , à une pression donnée. Nous avons calculé les enthalpies pour les deux phases des deux matériaux. Quand l'enthalpie des deux phases est comparable ; une transition de phase correspond à une pression de transition [14].

La figure III.2-b et la figure III.3-b montre l'évolution des enthalpies avec la pression pour les phases zircon et scheelite des composés YVO<sub>4</sub> et ScVO<sub>4</sub>. Les deux matériaux subissent une même transition de la phase zircon vers la phase scheelite à la pression  $P_t = 5.92$  GPa et  $P_t = 5.75$  GPa pour YVO<sub>4</sub> et ScVO<sub>4</sub>, respectivement. Il est intéressant de mentionner ici que cette séquence de transitions de phase structurelles obtenues pour les matériaux YVO<sub>4</sub> et ScVO<sub>4</sub> (zircon → scheelite) sont sous-estimés par rapport aux résultats rapportés 7.5 GPa et 8.7 GPa [15] pour la transition de YVO<sub>4</sub> et ScVO<sub>4</sub>, respectivement. Il n'y a aucune explication évidente pour cette différence à part que nous avons utilisé une méthode qui est différente de celle utilisé dans la littérature.





**Figure III.2** -a Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour YVO4 dans les phases zircon et scheelite -b Variation des enthalpies par des unités de formule en fonction de la pression hydrostatique pour YVO4



**Figure III.3** -a Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour ScVO4 dans les phases zircon et scheelite -b Variation des enthalpies par des unités de formule en fonction de la pression hydrostatique pour ScVO4

### III.4 Propriétés mécaniques

La compréhension et la connaissance des propriétés physiques et mécaniques des cristaux sont essentielles en science des matériaux. La détermination des constantes élastiques nécessite la connaissance de la courbure des variations d'énergie en fonction de la contrainte d'une déformation sélectionnée de la maille élémentaire. Pour une petite pression sur un solide, la loi de Hooke est applicable et l'énergie élastique  $\Delta E$  est une fonction quadratique des contraintes [16] :

$$\Delta E = V_0 \sum_{i,j=1}^6 \frac{1}{2} C_{ij} \delta_i \delta_j \quad (III.2)$$

Où  $C_{ij}$  sont les constantes élastiques,  $V_0$  le volume de cellules d'équilibre et  $\delta_i$  sont les six composants du tenseur de contrainte. La symétrie peut être employée parfois pour concevoir un ensemble optimal de déformations au-dessous de deux conditions de concurrence, la première est d'utiliser de petites déformations la deuxième condition et d'employer les déformations qui gardent la symétrie plus élevée sur la cellule déformée. Pour la structure tétragonale, Il y a six constantes élastiques indépendantes, à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ .

**Tableau III.3** : Les six déformations utilisées pour le calcul des constantes élastiques de  $RVO_4$  dans la structure de type zircon par la méthode de Mehl.  $\delta_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots, 6$ ) sont les composant de la matrice de déformation.  $\Delta E = E_{Tot}(V, e) - E_{Tot}(V, e = 0)$ . Les composants  $\delta_i$  non citées égales à zéro.

	Déformations	$\frac{\Delta E}{V}$
1	$\delta_1 = \delta_2 = e$	$(C_{11} + C_{12})e^2 + 0[e^3]$
2	$\delta_1 = \delta_2 = e \quad \delta_3 = \frac{-e(2+e)}{(1+e)^2}$	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})e^2 + 0[e^3]$
3	$\delta_3 = e$	$\frac{C_{33}e^2}{2} + 0[e^3]$
4	$\delta_1 = \left[\frac{(1+e)}{(1-e)}\right]^{1/2} - 1 \quad \delta_2 = \left[\frac{(1-e)}{(1+e)}\right]^{1/2} - 1$	$(C_{11} - C_{12})e^2 + 0[e^4]$
5	$\delta_4 = \delta_5 = e \quad \delta_3 = e^2/4$	$C_{44}e^2 + 0[e^4]$
6	$\delta_6 = e \quad \delta_1 = \left(1 + \frac{e^2}{4}\right)^{1/2} - 1 \quad \delta_2 = \left(1 + \frac{e^2}{4}\right)^{1/2} - 1$	$\frac{C_{66}e^2}{2} + 0[e^4]$

Tableau III.3 présente six modèles différents de contraintes imposées à la maille tétragonale des  $AVO_4$  ( $A=Y, Sc$ ) afin de calculer les six constantes élastiques indépendantes. Quatre amplitudes positives et quatre autres négatives ont été employées pour chaque composant de contrainte avec une valeur maximum de contrainte  $e = 0.03$ , par la suite les constantes élastiques sont déterminées à partir d'un ajustement quadratique de l'énergie ( $\Delta E$ ) calculée en fonction de contrainte. Les constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  pour  $AVO_4$  ( $A=Y, Sc$ ) tétragonal sont récapitulées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4** : Les constantes élastiques des matériaux  $ScVO_4$  et  $YVO_4$  dans la phase Zircon ( $I4_1/amd$ )

phase Zircon		$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{13}$ (GPa)	$C_{33}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$C_{66}$ (GPa)
<b>YVO<sub>4</sub></b>	<b>Nos calculs</b>	274.273	104.670	133.636	362.677	47.852	10.742
	<b>Théor.</b>	221.590 <sup>10</sup>	45.090 <sup>10</sup>	80.840 <sup>10</sup>	290.780 <sup>10</sup>	45.620 <sup>10</sup>	23.270 <sup>10</sup>
	<b>Exp<sup>9</sup></b>	244.510	48.9300	81.090	313.700	48.270	16.180
<b>ScVO<sub>4</sub></b>	<b>Nos calculs</b>	250.933	160.203	130.172	334.005	7.205	32.448
	<b>Théor.</b>	240.930 <sup>10</sup>	77.140 <sup>10</sup>	100.760 <sup>10</sup>	277.870 <sup>10</sup>	23.220 <sup>10</sup>	35.550 <sup>10</sup>

Etant donné que la valeur de  $C_{11}$  est positive, et que les valeurs de  $C_{33}$  et  $C_{66}$  sont supérieures à  $C_{44}$  on peut dire que les deux matériaux sont élastiquement anisotropes. Les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{33}$  reflètent la rigidité aux contraintes uniaxiales le long des axes cristallographiques a et c. Ces mêmes valeurs montrent que  $C_{11} < C_{33}$  ce qui indique que les composés en question sont moins rigides pour des contraintes le long des axes a et b que le long de l'axe c.  $C_{66}$  étant plus petit que  $C_{44}$  ceci explique que les cisaillements selon les directions/plan [100] (010) sont plus faciles que selon [100] (001).

Les constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  pour  $AVO_4$  ( $A=Y ; Sc$ ) satisfont bien la stabilité des critères mécaniques pour une structure tétragonale [4] :

$$C_{11} > 0 ; C_{33} > 0 ; C_{44} > 0 ; C_{66} > 0 ; (C_{11} - C_{12}) > 0 ;$$

$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 ; (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0 \tag{II.3}$$

Les valeurs des constantes élastiques  $C_{ij}$  indépendantes récapitulées ci-dessus dans le tableau III.4 sont obtenues par la méthode ab-initio FP-L/APW+lo.

A partir des valeurs de  $C_{ij}$ , on peut déduire le module de compressibilité  $B$  qui est une mesure de la résistance au changement de volume du matériel par une pression appliquée, et aussi le module isotrope  $G$  de cisaillement qui est une mesure de la résistance aux déformations réversibles sur la contrainte de cisaillement. Ces modules peuvent être déterminé expérimentalement dans un polycristallin pour caractériser ses propriétés mécaniques. Théoriquement,  $B$  et  $G$  de la phase polycristalline d'un matériel peuvent être obtenus par la moyenne spécial des constantes élastiques indépendantes  $C_{ij}$  de sa phase monocristalline. L'orientation moyenne des modules élastiques  $B$  et  $G$  est calculée en utilisant les approximations Reuss–Voigt–Hill. Dans le modèle de Voigt le volume et le cisaillement ( $B_V$  et  $G_V$ ) sont estimés comme [16–21] :

$$B_V = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33}) \quad (III.4)$$

$$G_V = \frac{1}{30}(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{55} + 12C_{66}) \quad (III.5)$$

Dans l'approximation de Reuss la compressibilité et le cisaillement ( $B_R$  et  $G_R$ ) sont estimés comme :

$$B_R = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{12}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (III.6)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{[(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{12}^2]C_{55}C_{66}}{3B_V C_{55}C_{66} + [(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{12}^2](C_{55}+C_{66})} \quad (III.7)$$

Les valeurs limites de Voigt et de Reuss pour  $B$  et  $G$  sont respectivement ( $B_V, G_V$ ) et ( $B_R, G_R$ ) Hill a recommandé que la moyenne arithmétique de ces deux limites soit employée en tant que module efficace dans la pratique pour les exemples polycristallins :

$$B_H = \frac{B_V+B_R}{2} ; G_H = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (III.8)$$

Avec les valeurs de  $B$  et de  $G$ , on définit le module de Young ( $E$ ) et de Poisson( $\nu$ ) :

$$E = \frac{9BG}{3B+G}, \nu = \frac{3B-2G}{6B+2G} \quad (III.9)$$

**Tableau III-5** : Les propriétés mécaniques des matériaux YVO<sub>4</sub> et ScVO<sub>4</sub> dans la phase Zircon (I4<sub>1</sub>/amd)

Phase Zircon		<b>B<sub>V</sub> (GPa)</b>	<b>B<sub>R</sub> (GPa)</b>	<b>G<sub>V</sub> (GPa)</b>	<b>G<sub>R</sub> (GPa)</b>	<b>B<sub>H</sub> (GPa)</b>	<b>G<sub>H</sub> (GPa)</b>
<b>YVO<sub>4</sub></b>	<b>Nos calculs</b>	183.900	178.528	57.241	31.739	181.214	44.490
<b>ScVO<sub>4</sub></b>	<b>Nos calculs</b>	186.329	185.208	37.059	14.652	185.768	25.855
		<b>E<sub>V</sub> (GPa)</b>	<b>E<sub>R</sub> (GPa)</b>	<b>E<sub>H</sub> (GPa)</b>	$\nu_V$	$\nu_R$	$\nu_H$
<b>YVO<sub>4</sub></b>	<b>Nos calculs</b>	155.580	89.890	123.373	0.359	0.416	0.386
<b>ScVO<sub>4</sub></b>	<b>Nos calculs</b>	104.264	42.826	74.126	0.406	0.461	0.433
		<b>V<sub>T</sub> (m/s)</b>	<b>V<sub>L</sub> (m/s)</b>	<b>V<sub>moy</sub> (m/s)</b>	$\theta_D$	<b>T<sub>fusion</sub> ±300(K)</b>	$\frac{B_H}{G_H}$
<b>YVO<sub>4</sub></b>	<b>Nos calculs</b>	3229.780	7509.820	3649.420	459.416	1720.834	4.073
<b>ScVO<sub>4</sub></b>	<b>Nos calculs</b>	2630.610	7677.750	2991.380	390.703	1607.804	7.185

Les valeurs obtenues des paramètres élastiques isotropes récapitulées dans le tableau III.5 permettent de souligner les conclusions suivantes :

Les tableaux III.2 et III.5 montrent que les valeurs du module de compressibilité B de AVO<sub>4</sub> (A=Y, Sc) déduites à partir de la constante élastique monocristallin C<sub>ij</sub> sont en accord raisonnable avec les valeurs obtenues à partir de l'équation d'état de Murnaghan, représentées sur la Figure III.2 -a et Figure III.3 -a.

Le module de Young, défini comme le rapport entre la contrainte linéaire et la déformation linéaire, fournit des informations sur la rigidité du matériau. Ce module de Young calculé pour les AVO<sub>4</sub> (A=Y, Sc) se trouve à environ 100 GPa, ce qui indique que nos composés sont caractérisés par une petite rigidité.

Le coefficient de Poisson  $\nu$  est relié à la variation de volume et la nature des forces inter-atomiques. Théoriquement si la valeur de  $\nu$  est égale à 0.5, il y a une conservation du volume, et si  $\nu$  est inférieur à 0.5 sa signifie un grand changement de volume qui est associé à une déformation élastique [22]. Dans nos résultats Le coefficient  $\nu$  est inférieur à 0.5 pour les deux composés, ce qui signifie qu'il y a un changement de volume considérable et qui est associé à une déformation élastique pour les matériaux étudié.

Selon la règle de Frantsevich [23], le coefficient de Poisson  $\nu$  peut être utilisé comme critère de la ductilité ou le comportement de la fragilité des matériaux. La valeur critique du coefficient

de poisson qui est de l'ordre de 0.26 fait la distinction entre la ductilité et la fragilité du matériau [52] :

Si  $\nu < 0.26$  le matériau démontre la fragilité et si  $\nu > 0.26$  le matériau se comporte d'une manière ductile. Dans notre cas, selon cette indication ( $\nu > 0.26$ ), les  $AVO_4$  ( $A=Y$  ;  $Sc$ ) se comportent comme un matériau ductile. Le coefficient de Poisson peut également fournir des informations sur la nature de la liaison. Les valeurs du coefficient de Poisson  $\nu$  pour les matériaux covalents sont petites ( $\nu \approx 0.1$ ), c.-à-d. pour les systèmes avec des interactions interatomiques principalement centrales. Tandis que pour les matériaux métalliques, ce coefficient est généralement proche de 0.33 [24]. Ainsi, d'après les valeurs obtenues, les matériaux étudiés ont un caractère métallique.

Les modules de compressibilité et de cisaillement fournissent des informations sur la nature fragile-ductile des matériaux à  $B/G$  ; critère empirique de Pugh [25]. Selon ce critère,  $B/G > 1.75$  ( $B/G < 1.75$ ) indique la ductilité (fragilité) du matériau. Pour  $AVO_4$  ( $A=Y$ ,  $Sc$ ) les valeurs calculées de  $B/G$  sont de l'ordre de 4.07 et 7.18, respectivement, ce qui indique le caractère ductile. Les propriétés de ductilité des matériaux basées sur le rapport  $B/G$  sont en bon accord avec les résultats estimés en fonction de l'indice du coefficient de Poisson.

Un autre paramètre physique intéressant est l'anisotropie élastique. L'anisotropie élastique est liée à la nature différente de la liaison selon les différentes directions cristallographiques, qui est en corrélation avec la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux. Par conséquent, il est important d'estimer l'anisotropie élastique dans le but d'améliorer sa durabilité mécanique. Aujourd'hui, un ensemble d'approches est proposé pour estimer l'anisotropie élastique numériquement. Ici, on utilise trois indices différents pour estimer l'anisotropie élastique ; le pourcentage d'anisotropie dans la compression  $A_{comp}$  et le cisaillement  $A_{cisail}$ , ils sont définis comme suite :

$$A_{comp} = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \text{ et } A_{cisail} = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (\text{III-10})$$

$B$  et  $G$  représentent le module de compressibilité et de cisaillement, et les indices  $V$  et  $R$  les approximations de Voigt et Reuss. Pour un cristal isotrope ; les facteurs  $A_{comp}$  et  $A_{cisail}$  doivent être nuls, tandis qu'une valeur de 100% est associée à la plus grande anisotropie [26]. Le pourcentage de compressibilité et de cisaillement de l'anisotropie pour  $YVO_4$  sont (1.48 % et 28.66%) et pour  $ScVO_4$  sont (0.27% et 43.33%) qui implique une faible anisotropie dans la compression et une anisotropie remarquable dûe au cisaillement.

Un autre indice qui permet d'estimer l'anisotropie élastique est l'indice d'anisotropie universel  $A^U$  [27] donné par la relation suivante :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R - 6} \quad (\text{III-11})$$

En effet, pour les cristaux isotropes,  $A^U = 0$ , et les déviations de  $A^U$  à partir de zéro définissent la mesure de l'anisotropie élastique. La valeur obtenue de  $A^U$  pour les composés  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  est égale à 10.083 et 13.686, respectivement, ce qui indique une anisotropie élastique notable dans ces matériaux.

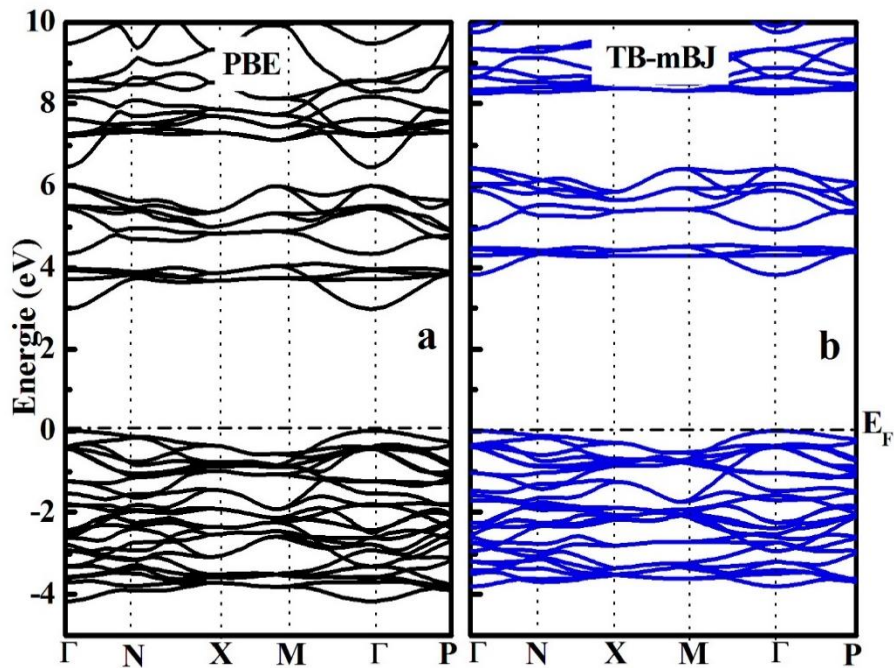
### III.5 Propriétés électroniques

Il est bien connu que l'inconvénient majeur du formalisme DFT dans le cadre de l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et l'Approximation de Gradient Généralisé (GGA) est la mauvaise interprétation des propriétés de l'état excité tels que la grave sous-estimation de la valeur de la bande interdite ou la surestimation de la délocalisation d'électrons dans les systèmes localisés à d et f électrons [28, 29].

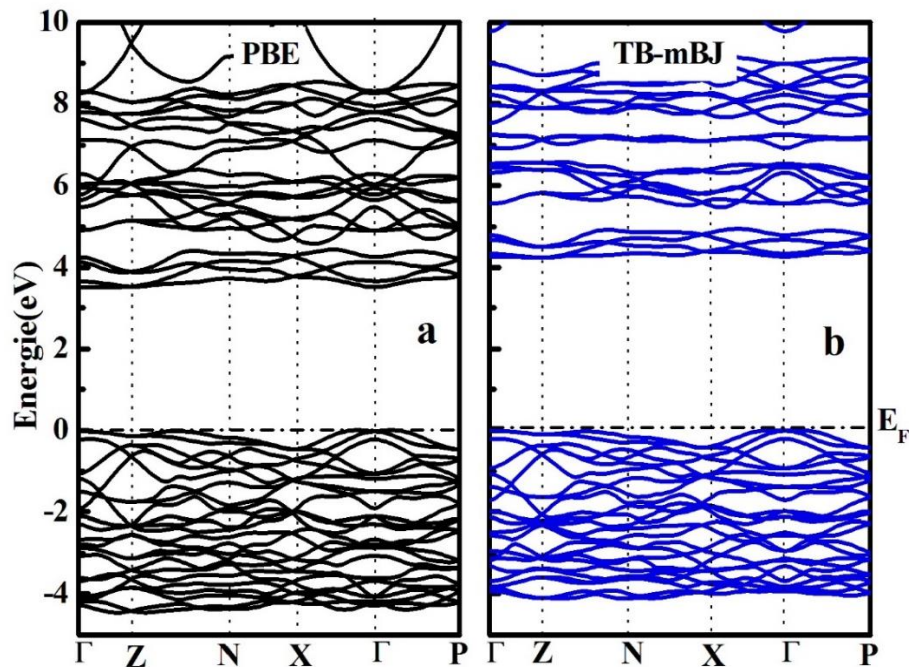
Actuellement, certaines approximations au-delà de la LDA et GGA, comme la GW, la fonctionnelle hybride, et la LDA + U sont développées afin de décrire correctement la structure électronique des semi-conducteurs et des isolants. Cependant, la plupart de ces méthodes sont coûteuses en calcul ou moins satisfaisantes dans tous les cas [30,31]. Heureusement, l'approximation proposée récemment sous l'appellation de Becke-Johnson modifiée (mBJ) [3] est une autre façon d'avoir une bande proche de la valeur expérimentale [32,33], avec des calculs moins coûteux que les autres méthodes mentionnées.

Les structures de bandes sont ainsi calculées le long des lignes à haute symétrie dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin des  $AVO_4$  ( $A=Y ; V$ ) pour les phases zircon et scheelite par les méthodes GGA-PBE et TB-mBJ, elles sont représentées sur les Figure III.4,5 pour  $YVO_4$  et la Figure III.6,7 pour  $ScVO_4$ . Le comportement global des structures de bandes calculées en utilisant ces deux fonctionnels d'échanges et de corrélation est similaire, sauf pour les valeurs de leurs gaps, qui sont plus élevés dans TB-mBJ. L'approximation mBJ améliore généralement la structure de bande électronique, mais améliore en particulier la largeur de gap. Il en résulte en général que le potentiel TB-mBJ provoque un déplacement rigide de bandes de conduction

vers de l'énergie supérieure avec de petites différences dans la dispersion de certaines régions de la zone de Brillouin.

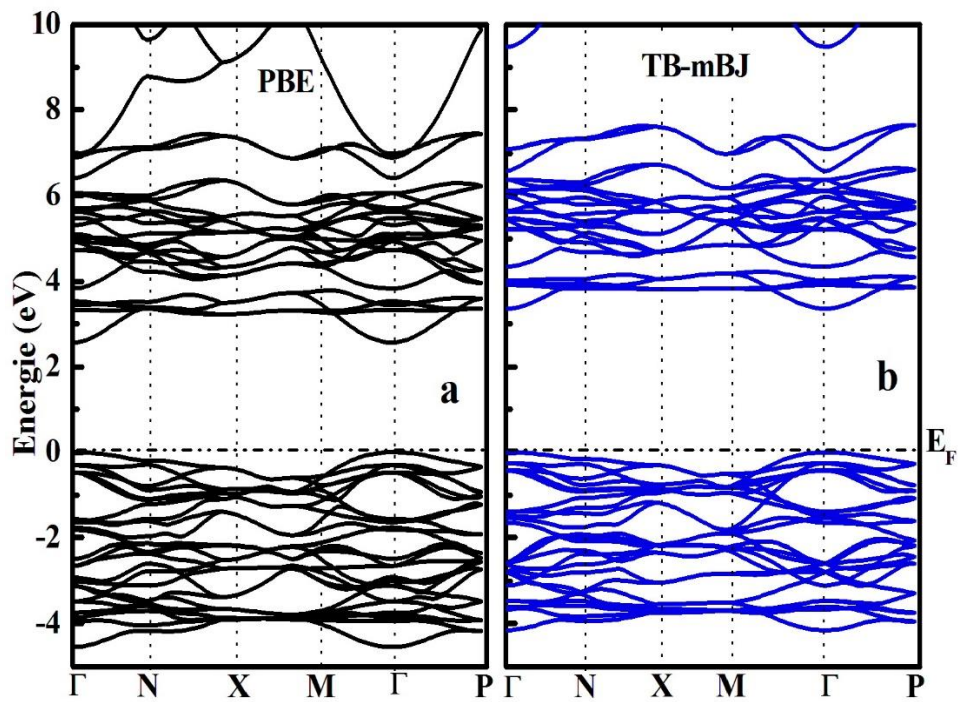


**Figure III.4** Structure de bande électronique d' $\text{YVO}_4$  de type zircon le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin par GGA-PBE et TB-mBJ.

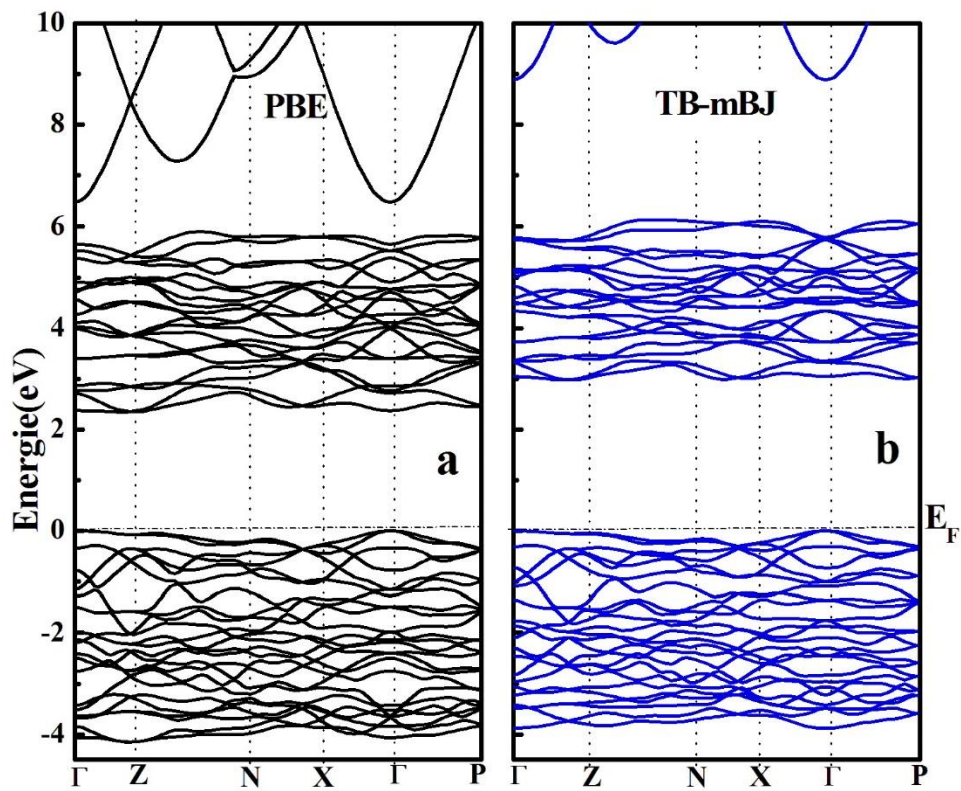


**Figure III.5** Structure de bande électronique d' $\text{YVO}_4$  de type scheelite le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin par GGA-PBE et TB-mBJ.





**Figure III.6** Structure de bande électronique de  $\text{ScVO}_4$  de type zircon le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin par GGA-PBE et TB-mBJ.



**Figure III.7** Structure de bande électronique de  $\text{ScVO}_4$  de type scheelite le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin par GGA-PBE et TB-mBJ.

Le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) des deux composés tétragonaux dans les deux phases sont situés au point  $\Gamma$ . Ainsi en utilisant l'approximation TB-mBJ, les matériaux  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  dans la structure de type zircon ont un gap direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) 3.867eV, 3.34 eV respectivement. Ce sont des semi-conducteurs à larges gaps ; les composés  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  dans la structure de type scheelite ont un gap direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) 4.188eV, 2.92 eV respectivement ; ce sont aussi des semi-conducteurs à large gaps. En comparant ces valeurs avec ceux obtenus en utilisant GGA-PBE dans la phase zircon d' $YVO_4$  et  $ScVO_4$  (2.973 et 2.545 eV respectivement) dans la phase scheelite d' $YVO_4$  et  $ScVO_4$  (3.453eV et 2.273eV respectivement).

Néanmoins, nous savons que, généralement, la valeur du gap calculée en utilisant la DFT avec les approximations LDA et GGA est susceptible d'être d'environ 30-50% plus petite que la valeur expérimentale [33]. Il est donc clair que l'approximation TB-mBJ a considérablement amélioré la valeur du gap.

Afin d'obtenir un aperçu de la nature électronique et de la liaison chimique d' $AVO_4$  ( $A=Y, Sc$ ), les diagrammes des densités d'état totales et partielles (TDOS et PDOS) de ces composés sont représentés sur les Figures III.8-11 et analysés par comparaison avec les données théoriques disponibles.

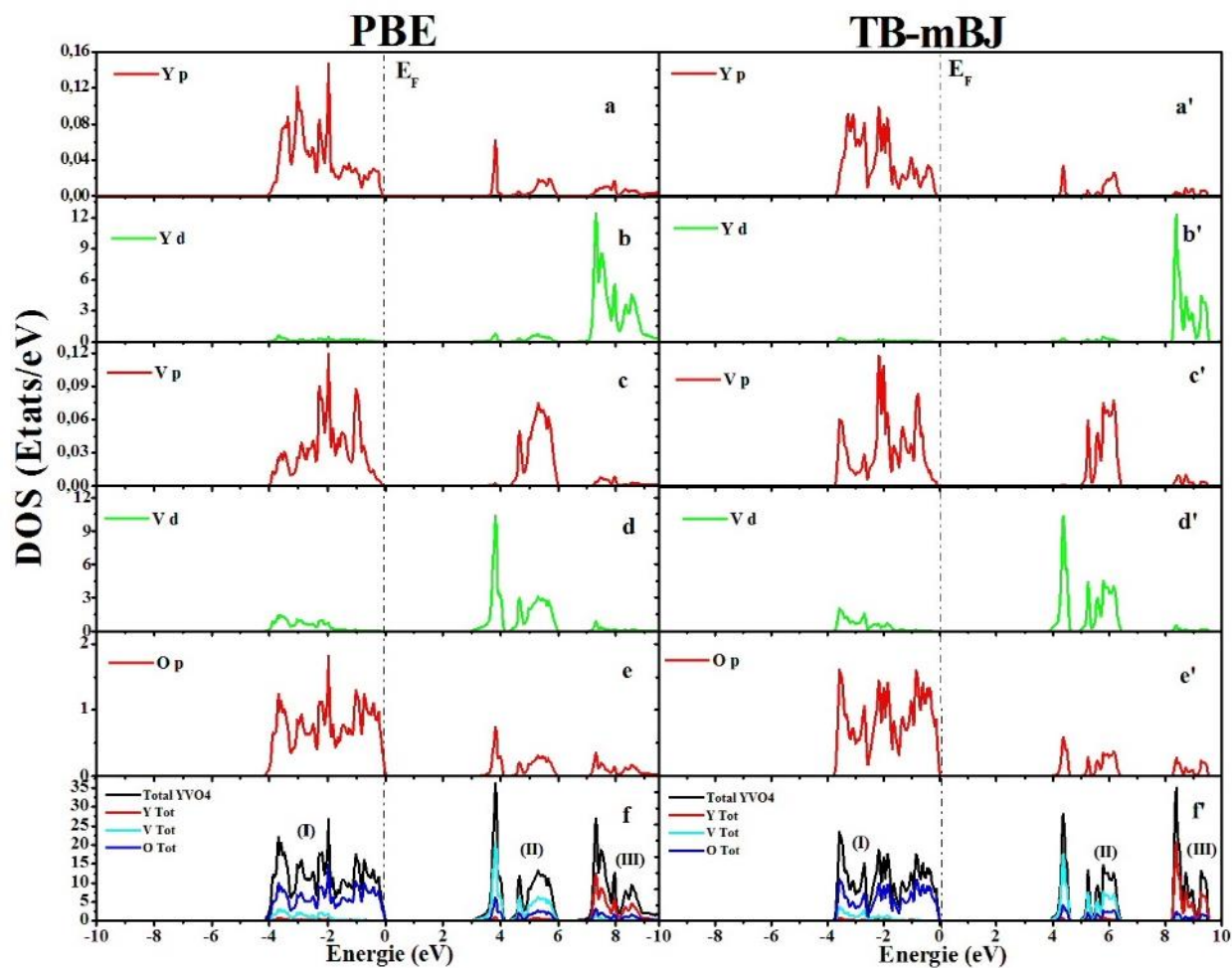


Figure III.8 Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la phase zircon de  $YVO_4$

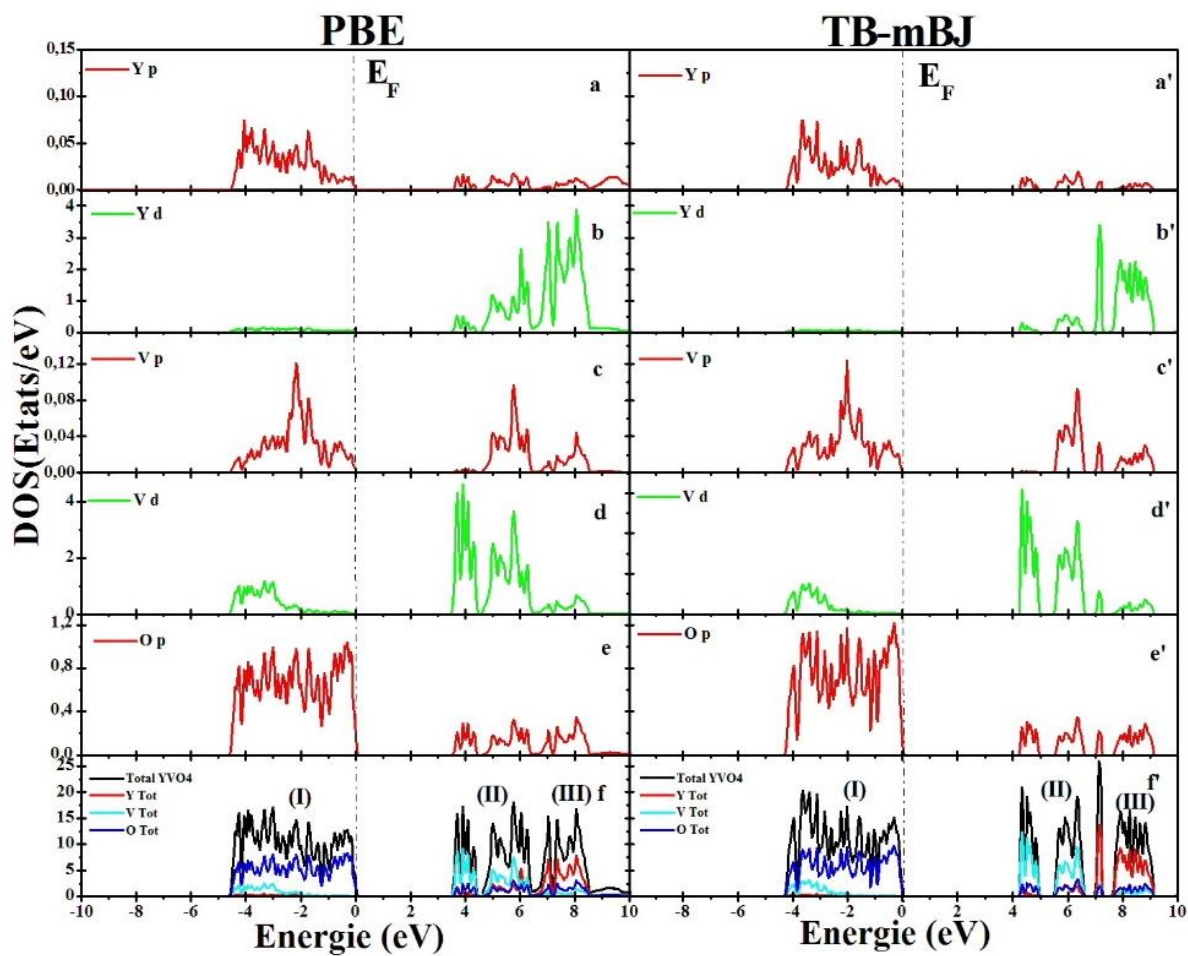


Figure III.9 Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la phase Scheelite de  $YVO_4$

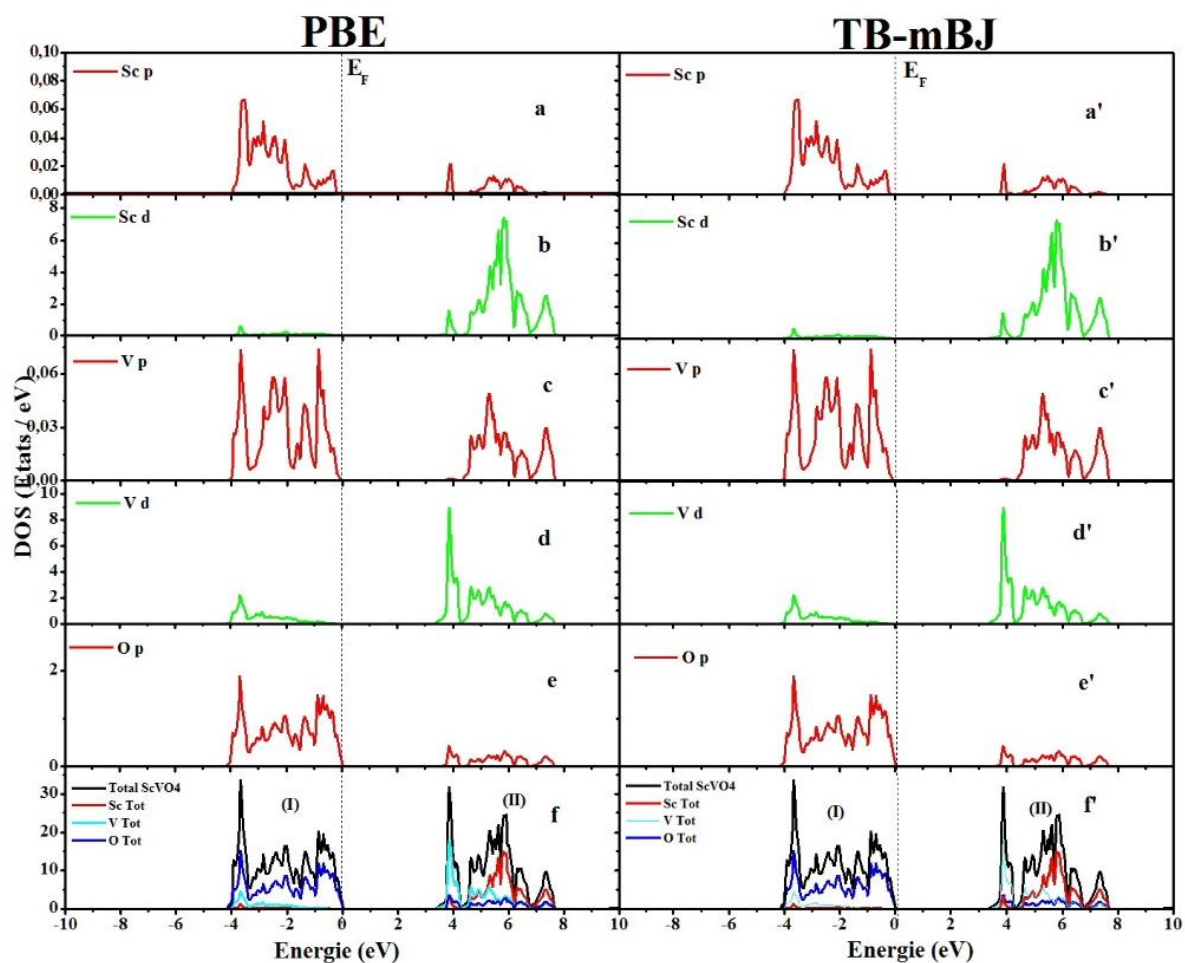
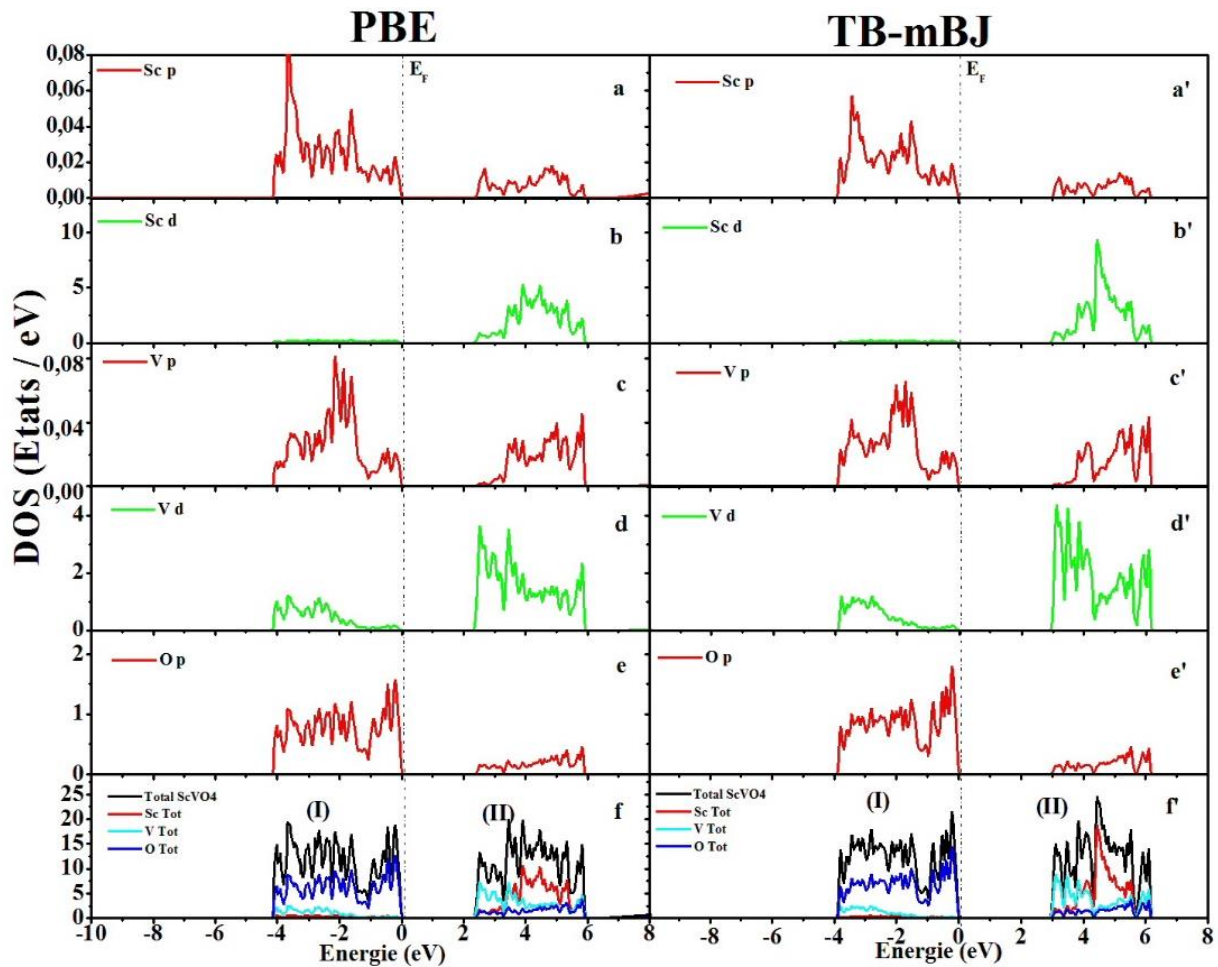


Figure III.10 Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la phase zircon de ScVO<sub>4</sub>





**Figure III.11** Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la phase scheelite de  $ScVO_4$

Les calculs ont été effectués avec un K-point très élevé dans la zone de Brillouin afin d'avoir un nombre suffisant de fonctions et valeurs propres.

Les résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans les études théoriques précédentes [10, 12, 13]. Les densités d'état totales et partielles (TDOS et PDOS) des deux composés dans les deux phases étudiées ont presque la même allure. La région I (-5eV et 0eV) des quatre Figures III.8-11 présente la partie supérieure de la bande de conduction qui est limitée par le niveau de Fermi ( $E_F = 0$ ). Dans cette région les états de O-2p sont les plus dominants et les états de V-3p et V-3d n'ont qu'une légère contribution et une très faible présence presque négligeable des états du Y et Sc. Dans les régions II qui représentent la bande de conduction dans les quatre Figures III.8-11, les états dominants proviennent du V-3d, Sc-3d et Y-4d pour le  $YVO_4$  et une faible contribution des états de Sc-3p et Y-4p ; pour le  $YVO_4$ . Il existe aussi une troisième région III dominée par les Y-4d de chaque phase. Les régions I, II et III sont des conséquences de l'hybridation conjuguée des états O-2p ; V-3p ; V-3d, Sc-3p, Sc-3d, Y-4p et Y-4d. Le potentiel

TB-mBJ provoque un déplacement des densités d'états et corrige la largeur de la bande interdite.

### III.6 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des solides constituent un thème majeur aussi bien dans la recherche fondamentale que dans les applications industrielles. Par exemple, l'étude de l'effet photoélectrique a permis à Albert Einstein de découvrir que la lumière interagit avec la matière avec une énergie discrète, qu'on appelle aujourd'hui les photons. Plus récemment, il a été montré que dans les solides, et sous l'influence des photons, la répartition de leurs électrons parmi leurs états d'énergie quantifiés est transitoirement modifiée. La compréhension de ces effets a des conséquences importantes d'un point de vue aussi bien technologique que fondamentale. En effet, on arrive à exploiter les propriétés optiques des orthovanadates  $AVO_4$  qui sont des matériaux scintillateurs, et qui permettent la réalisation des composants optoélectroniques, lesquels servent à la fabrication de détecteurs de lumière, de diodes émettrices de lumière, des lasers et des cellules solaires.

Plusieurs propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption sont reliées à la structure de bande du cristal. La plupart de ces propriétés peuvent dérivées de la fonction diélectrique complexe par des relations appropriées :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad \text{(III-12)}$$

Pour le calcul des propriétés optiques, nous avons adopté l'approximation du dipôle, c'est à dire, le transfert du moment de l'état initial à l'état final est négligé. La fonction diélectrique est calculée dans la représentation du moment, qui fait appel aux éléments de la matrice  $M$  du dipôle entre les états occupés et inoccupés.

Ainsi, les éléments de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left( \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \langle i|M|j \rangle^2 f_i(1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3 k \quad \text{(III-13)}$$

Où  $M$  est la matrice dipôle,  $i$  et  $j$  sont respectivement les états initiaux et finaux, le terme  $f_i$  est la fonction de distribution de Fermi, la matrice du moment dipolaire assure seulement les transitions des états occupés et inoccupés qui sont calculés, et  $\delta(E_f - E_i - \omega)$  est la condition

pour la conservation de l'énergie totale. L'évaluation des éléments de la matrice dans l'équation (III.13) entraîne une intégration dans l'espace réel.

Cette intégration est faite sur les sphères muffin-tin et la région interstitielle séparément. L'intégrale radiale est intrinsèquement numérique et elle est évaluée en faisant une différenciation numérique, suivie par une intégration. L'intégrale de volume dans la région interstitielle peut être réécrite en une intégrale de surface sur les sphères muffin-tin en utilisant les formules de Green [34].

La sommation sur la zone de Brillouin est calculée en utilisant une interpolation linéaire sur la maille des points distribués uniformément, c'est à dire la méthode du tétraèdre. La partie réelle (dispersive) de la fonction diélectrique,  $\varepsilon_1(\omega)$ , est obtenue par la transformation de Kramers-Kronig [35] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.14})$$

A l'aide de la structure électronique calculée du matériau  $AVO_4$  ( $A=Y$  ; Sc) et en utilisant le potentiel d'échange-corrélation mBJ, nous avons calculé la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $Im(\varepsilon) = \varepsilon_2(\omega)$  pour un photon d'énergie incident  $\hbar\omega$  dans la plage 0 eV à 40 eV. La partie réelle du tenseur diélectrique  $Re(\varepsilon) = \varepsilon_1(\omega)$  est alors déterminé en utilisant la relation de Kramers-Kronig. Le reste des propriétés optiques telles que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$ , l'énergie de perte  $L(\omega)$  et l'absorption  $\alpha(\omega)$  peut être calculé à partir de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(-\omega)$ . En raison de la symétrie tétragonale des composés étudiés, tous les spectres optiques sont tracés pour le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  de la radiation incidente polarisée à la fois perpendiculaire ( $E_{xx}$ ) et parallèle ( $E_{zz}$ ).

Les Figures III.12-15 présentent les parties réelles ( $\varepsilon_{1xx}(\omega), \varepsilon_{1zz}(\omega)$ ) et imaginaires ( $\varepsilon_{2xx}(\omega), \varepsilon_{2zz}(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe des deux orthovanadates  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  en fonction de l'énergie de photon  $h\nu$ ; respectivement. Nous présentons également dans ces figures les valeurs moyennes qui peuvent être représentatives pour les structures polycristallines :

- une partie imaginaire moyenne  $\varepsilon_2^{moy}(\omega) = (\varepsilon_{2xx}(\omega) + 2\varepsilon_{2zz}(\omega))/3$
- une partie réelle moyenne  $\varepsilon_1^{moy}(\omega) = (\varepsilon_{1xx}(\omega) + 2\varepsilon_{1zz}(\omega))/3$ .



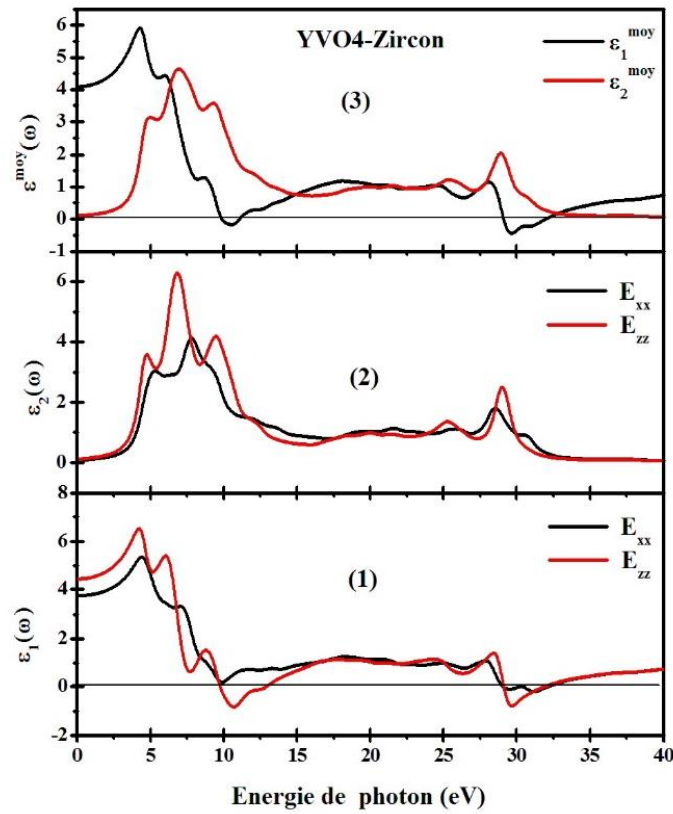


Figure III-12 Les parties réelles ( $\epsilon_1^{\prime\prime}(\omega), \epsilon_1^{\perp}(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2^{\prime\prime}(\omega), \epsilon_2^{\perp}(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe de la phase zircon de  $YVO_4$ .

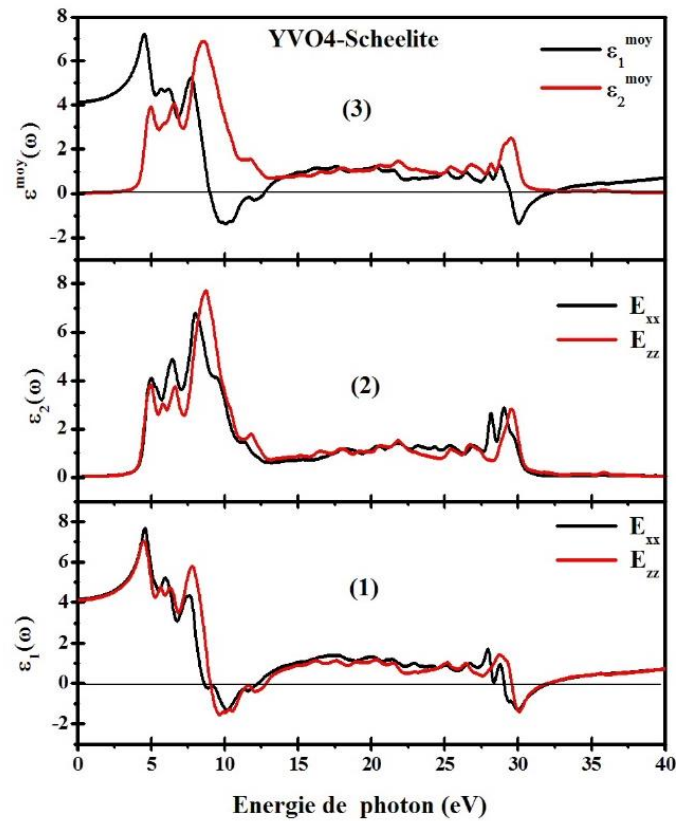


Figure III-13 Les parties réelles ( $\epsilon_1^{\prime\prime}(\omega), \epsilon_1^{\perp}(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2^{\prime\prime}(\omega), \epsilon_2^{\perp}(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe de la phase scheelite de  $YVO_4$ .

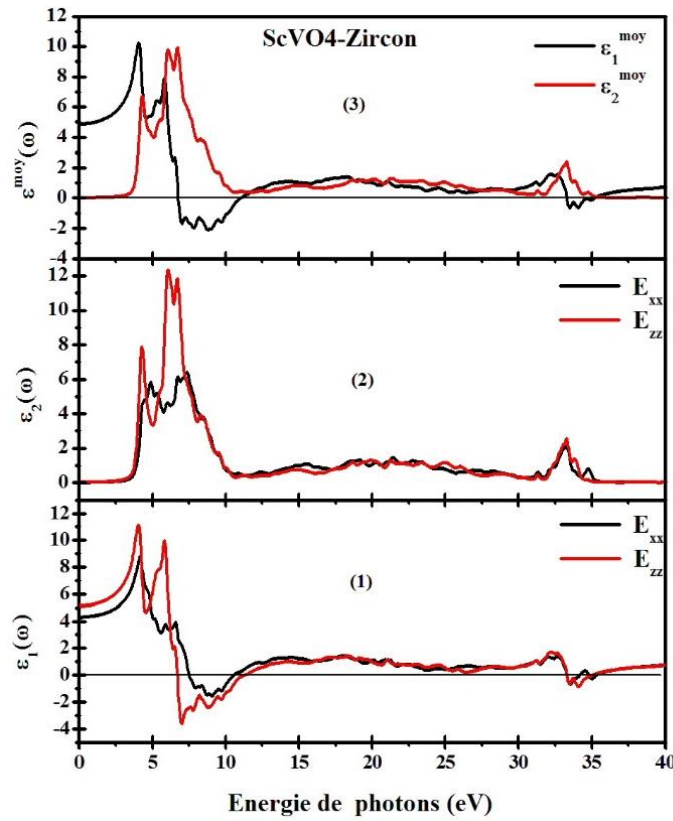


Figure III-14- a Les parties réelles ( $\epsilon_1^{//}(\omega), \epsilon_1^\perp(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2^{//}(\omega), \epsilon_2^\perp(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe de la phase zircon de ScVO<sub>4</sub>.

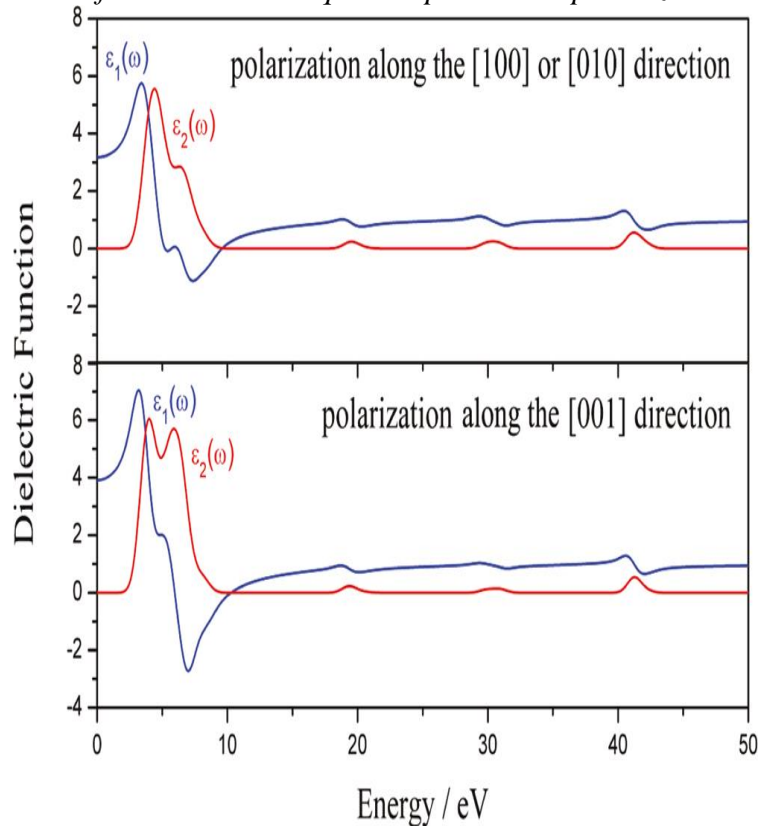
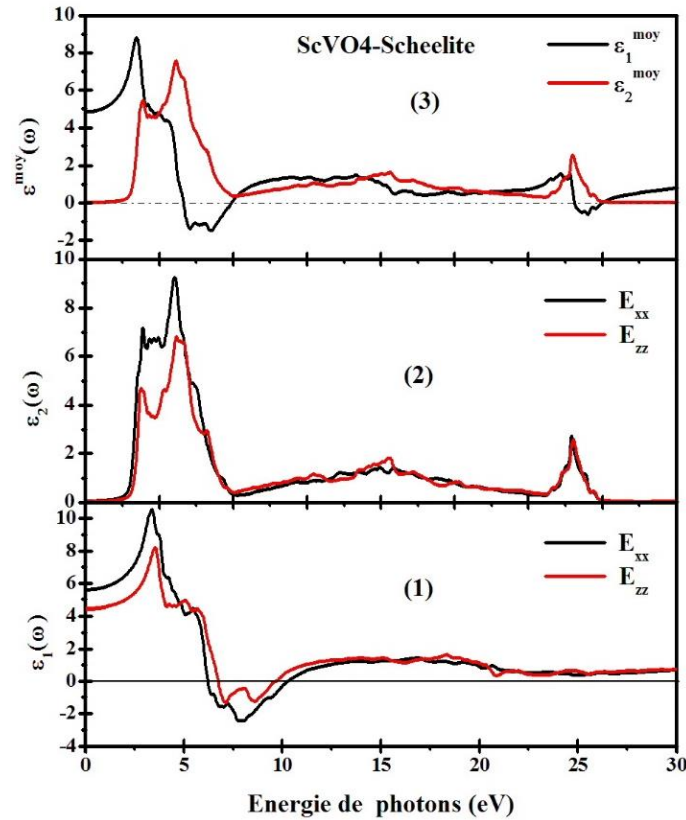


Figure III-14- b l'anisotropie de la fonction de ScVO<sub>4</sub> dans la phase zircon [40]



**Figure III-15** Les parties réelles ( $\epsilon_1^{\parallel}(\omega)$ ,  $\epsilon_1^{\perp}(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2^{\parallel}(\omega)$ ,  $\epsilon_2^{\perp}(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe de la phase scheelite de  $\text{ScVO}_4$ .

A partir des figures III.12-15, et nous comparons la fonction diélectrique du  $\text{ScVO}_4$  phase zircon avec d'autres résultats trouvés dans la référence [40] ; nous pouvons remarquer une importante anisotropie entre les composantes parallèles et perpendiculaires de la fonction diélectrique dépendant de la fréquence. Le pic d'absorption optique commence à environ 3.10 eV ( $\text{YVO}_4$  dans la phase zircon), 3.95 eV ( $\text{YVO}_4$  dans la phase scheelite), 3.61 eV ( $\text{ScVO}_4$  dans la phase zircon) et 2.98 eV ( $\text{ScVO}_4$  dans la phase scheelite) ; ce qui correspondent aux seuils de transitions optiques directes entre le maximum de bande de valence et le minimum au point  $\Gamma_V$  de bande de conduction au point  $\Gamma_C$  (transition  $\Gamma_V - \Gamma_C$ ). Au-delà de ce point, la courbe  $\epsilon_2(\omega)$  augmente rapidement en raison de la brusque augmentation du nombre de transitions qui contribuent vers  $\epsilon_2(\omega)$ . Les structures du spectre  $\epsilon_2(\omega)$  représentent la réponse d'absorption provoquée par les transitions électroniques à partir de la bande de valence occupée ( $V_i$ ) à la bande de conduction vide ( $C_i$ ). Le spectre  $\epsilon_2^{\text{moy}}(\omega)$  présente ces principaux pics à environ 4.99 eV, 6.39 eV, 7.99, 25.33, 28.97 eV ( $\text{YVO}_4$  dans la phase zircon), 4.926 eV, 6.937 eV, 9.304 et 28.49 eV ( $\text{YVO}_4$  dans la phase scheelite), 4.356 eV, 6.123 eV, 6.727 et 33.28 eV ( $\text{ScVO}_4$  dans la phase zircon) et trois pics principaux dans la phase scheelite de  $\text{ScVO}_4$  d'environ 3.831 eV, 6.055 et 33.03 eV. La partie réelle de la fonction diélectrique complexe  $\epsilon_1(\omega)$  indique la nature

de dispersion de l'énergie électromagnétique lorsqu'elle pénètre dans un milieu. La constante diélectrique statique calculée  $\epsilon_1^{\perp}(0)$  ( $\epsilon_1^{\parallel}(0)$ ) représente la réponse d'un matériau diélectrique à un champ électrique statique, il est estimé à environ 4.16 eV (4.12eV) (YVO<sub>4</sub> dans la phase zircon), 3.744eV (4.438eV) (YVO<sub>4</sub> dans la phase scheelite), 5.61eV (4.453eV) (ScVO<sub>4</sub> dans la phase scheelite) et 5.148eV (4.322eV) (ScVO<sub>4</sub> dans la phase zircon).

$\epsilon_1^{moy}(\omega)$  Présente trois principaux pics aigus à environ 4.55 eV, 7.78 et 28.13eV (YVO<sub>4</sub> dans la phase zircon), 4.013 eV, 5.85eV et 28.76 eV (ScVO<sub>4</sub> dans la phase zircon), trois pics principaux dans la phase scheelite de YVO<sub>4</sub> : 4.25eV, 6.04eV et 8.69eV, et un pic pour le ScVO<sub>4</sub> dans la phase scheelite : 3.421 eV, 5.51 eV et 32.96 eV.

La détermination des deux parties de la fonction diélectrique nous permet d'évaluer d'autres propriétés optiques telles que l'absorption  $\alpha(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$ , l'énergie de perte  $L(\omega)$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$ .

### III.6.1 Absorption

L'absorption de la lumière par un milieu est caractérisée par le coefficient d'absorption  $\alpha$ , défini comme étant la fraction de la lumière absorbée dans une unité de longueur du milieu. Dans de nombreux cristaux, la variation du coefficient d'absorption avec l'énergie de photon  $h\nu$  suit deux lois de type [36] :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[ \{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)\}^{\frac{1}{2}} \right] - \epsilon_1(\omega) \quad \text{et} \quad \alpha = A(h\nu - E_g)^r \quad \text{(III.15)}$$

Où A est une constante,  $E_g$  l'énergie de gap dite « optique », et r un indice qui peut être égal à  $\frac{1}{2}$  (pour un gap direct) ou 2 (pour un gap indirect). Les figures III.16-19 (a) reproduisent les courbes donnant  $\alpha$  en fonction de  $h\nu$ . L'absorption des AVO<sub>4</sub> (A=Y ; Sc) est caractérisée par une succession de pics bien distincts à partir du premier point critique qui représente le gap. Ces pics sont situés à (9.86, 28.27, 29.16, 29.97) eV et (15.6, 23.57, 33.19, 34.89) eV pour la polarisation extraordinaire de la phase zircon de YVO<sub>4</sub> et ScVO<sub>4</sub> respectivement, et pour la polarisation ordinaire (9.54, 22.054, 27.16, 29.97) eV et (6.84, 25.26, 33.36, 33.97) eV de YVO<sub>4</sub> et ScVO<sub>4</sub> dans la phase zircon. Dans la phase scheelite des deux composés leurs pics principaux sont situés à (9.56, 26.13 28.88, 30.79) eV et (7.65, 24.75, 33.16, 34.01) pour la polarisation extraordinaire de YVO<sub>4</sub> et ScVO<sub>4</sub>, respectivement. Pour la polarisation ordinaire ces pics sont situés à (7.31, 10.37, 25.74, 29.44) eV et (6.91, 8.40, 25.54, 33.16) eV de YVO<sub>4</sub> et ScVO<sub>4</sub>,

respectivement. Tous les pics cités sont liés aux transitions inter-bandes. Les spectres font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes pour les  $AVO_4$  ( $A=Y, Sc$ ) sauf dans les intervalles approximatifs d'énergies entre (0 eV et 9.5 eV) et (29 eV et 30 eV) pour  $YVO_4$  dans la phase zircon et entre (0 eV et 8.86 eV) et (34.9 eV et 40 eV) pour  $ScVO_4$  dans la phase zircon.

L'anisotropie est très claire depuis les spectres de ces composés qui est due à la structure cristalline tétragonale des ortovanadates étudiés.

### III.6.2 Réflectivité optique

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

$$R(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon(\omega)^{\frac{1}{2}} - 1}{\varepsilon(\omega)^{\frac{1}{2}} + 1} \right]^2 \quad (\text{III.16})$$

Les figures III.16-19 (b) présentent la variation de la réflectivité dans les directions xx et zz en fonction de l'énergie de photons  $h\nu$ , obtenue par l'approximation TB-mBJ pour les matériaux  $AVO_4$  ( $A=Y, Sc$ ) dans les deux phases étudiées. On peut dire que chaque composé montre une petite réflectivité à basse énergie, puis une augmentation rapide de la réflectivité se produit dans l'intervalle d'énergie 5-15 eV. Un maximum de réflectivité se produit en 31.22 eV, 31.83 eV, 35.14 eV et 34.81 eV pour la phase zircon de  $YVO_4$ , la phase scheelite  $YVO_4$ , la phase zircon  $ScVO_4$  et la phase scheelite de  $ScVO_4$ , respectivement. Ces pics coïncident avec les faibles valeurs négatives de  $\varepsilon_1(\omega)$ .

### III.6.3 Energie de perte

Le calcul de la fonction de pertes d'énergie d'électrons de  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  dans leurs deux phases (zircon, scheelite) est réalisé en utilisant la méthode FP-LAPW et l'approximation TB-mBJ. La fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  est un paramètre physique décrivant l'énergie de perte d'un électron rapide traversant un matériau. Les petits pics situés dans les spectres des figures III.16-19(d) à (27.83, 22.93 et 13.06) eV, (11.53, 26.74, 13.41) eV de  $YVO_4$ ,  $ScVO_4$  dans la phase zircon et (26.98, 25.56, 23.58, 21.14, 16.069, 9.79) eV de  $YVO_4$ ,  $ScVO_4$  dans la

phase scheelite ; qui correspondent aux transitions de la bande de valence vers la bande de conduction. Le pic de plus haute énergie  $E$  est défini comme étant l'énergie des plasmons massifs « oscillations de plasma quantifiées » qui se produit, généralement, lorsque la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  est inférieure à 1 et la partie réelle  $\varepsilon(\omega)$  est nulle [37, 38].

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.17})$$

Dans les figures III.16-19 (d), la fonction des pertes d'énergie d'électrons  $L(\omega)$  pour les polarisations ordinaire  $xx$  et extraordinaire  $zz$  sont représentées en fonction de  $h\nu$  pour les ortovanadates étudiés. Le principal pic de  $L(\omega)$  32.33 eV (la phase zircon d' $\text{YVO}_4$ ), 32.44 eV (la phase scheelite  $\text{YVO}_4$ ), 35.43 eV (la phase zircon de  $\text{ScVO}_4$ ) et 35.03eV (la phase scheelite de  $\text{ScVO}_4$ ) qui correspond à une diminution rapide du coefficient de réflexion.

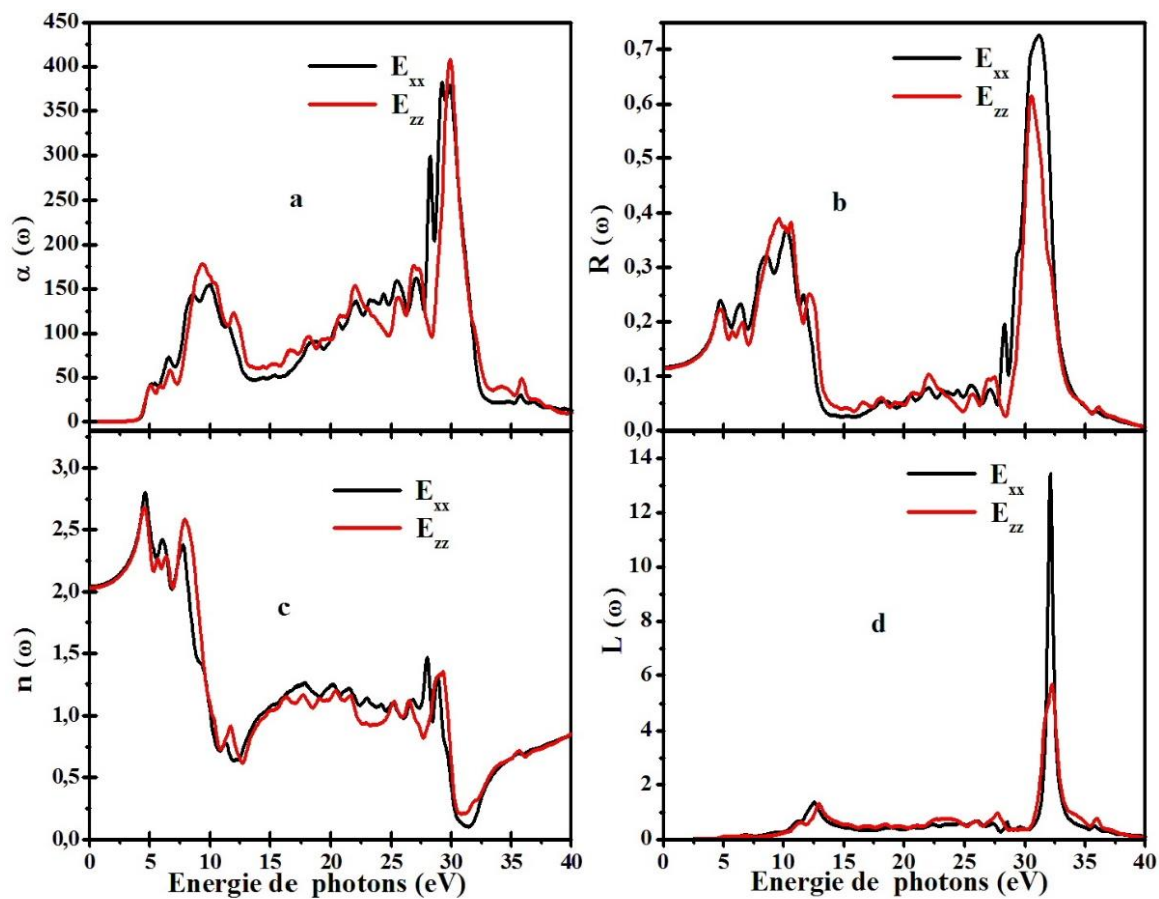
### III.6.3 La réfraction optique

L'indice de réfraction ( $n$ ) d'un matériel représente le facteur par lequel une radiation électromagnétique est ralentie quand elle traverse la frontière entre deux milieux [39]. En utilisant les parties imaginaires et réelles calculées de la fonction diélectrique en fonction de la fréquence, l'indice de réfraction  $n(\omega)$  est calculé par la relation

$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.18})$$

Le  $\text{YVO}_4$  dans la phase scheelite et  $\text{ScVO}_4$  dans la phase zircon sont des cristaux uniaxes dit « négatif », c'est-à-dire dont l'indice de réfraction ordinaire  $n_o$  est plus élevé que l'indice de réfraction extraordinaire  $n_e$  [39]. Ces indices de réfraction dépendent de la longueur d'onde et de la température du cristal. L'indice de réfraction évolue d'une manière similaire à la partie réelle de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon_1(\omega)$ .

Les figures III.16-19 (c) illustrent les dispersions des indices de réfraction (ordinaire  $n_o$  ( $xx$ ) et extraordinaire  $n_e$  ( $zz$ )).



**Figure III-16** L'absorption  $\alpha(\omega)$  l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$  d'YVO<sub>4</sub> dans la phase zircon.

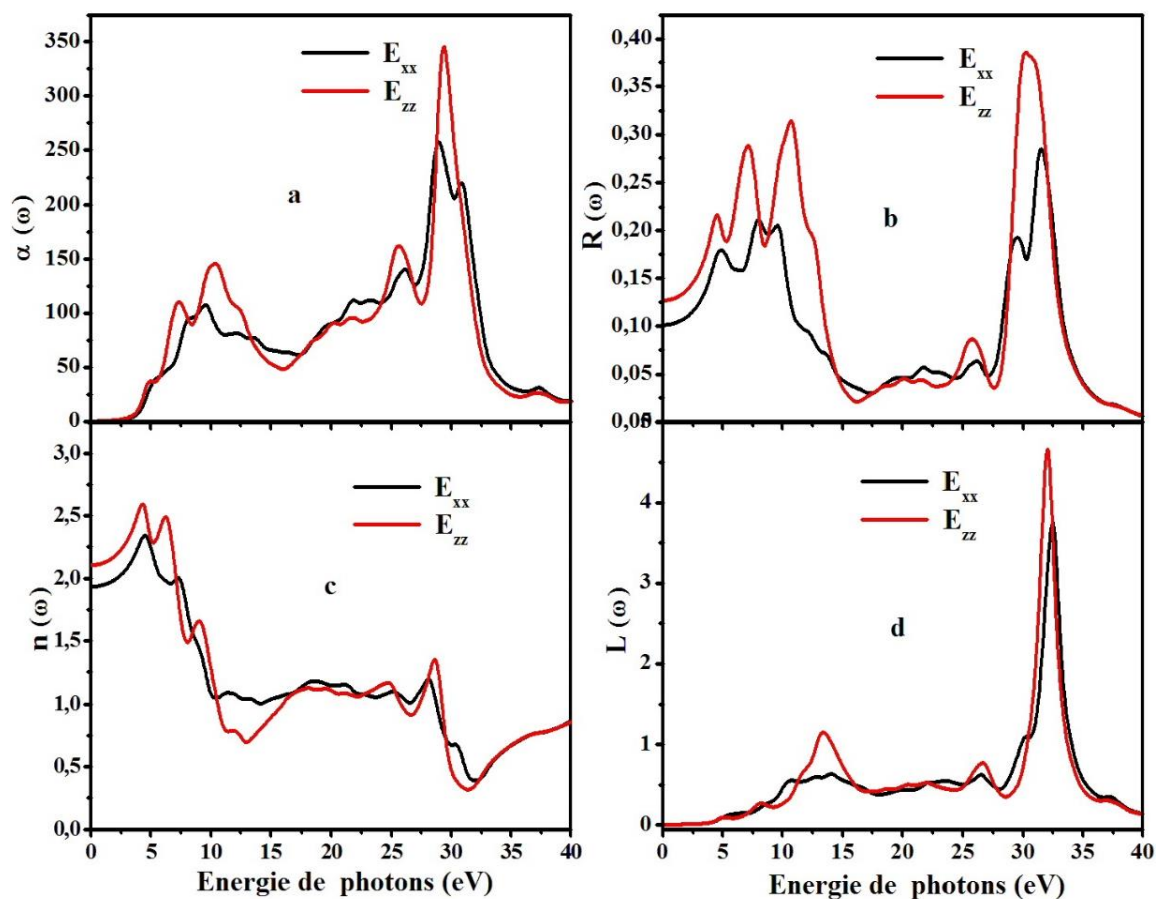


Figure III-17 L'absorption  $\alpha(\omega)$  l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$  d'YVO<sub>4</sub> dans la phase scheelite.



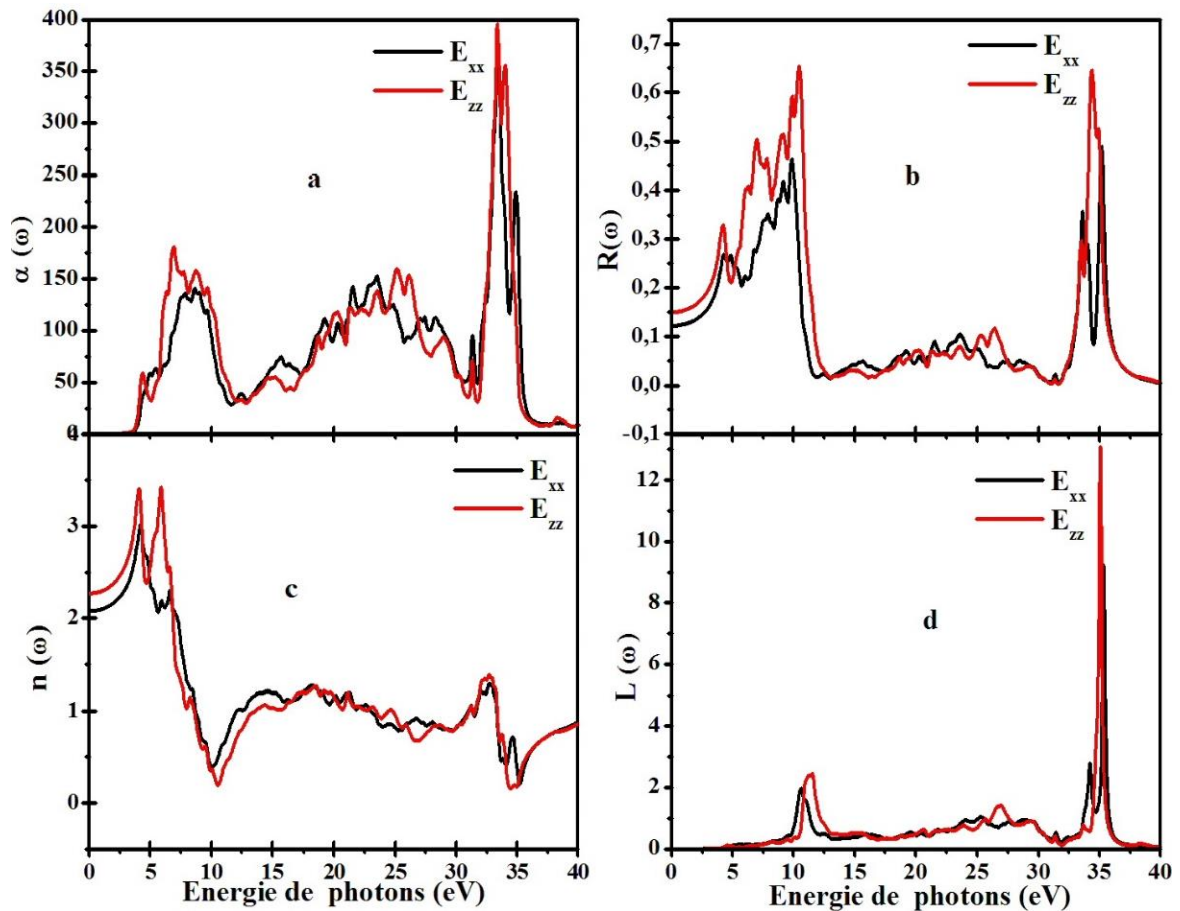


Figure III-18-a L'absorption  $\alpha(\omega)$  l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$  de  $\text{ScVO}_4$  dans la phase zircon.

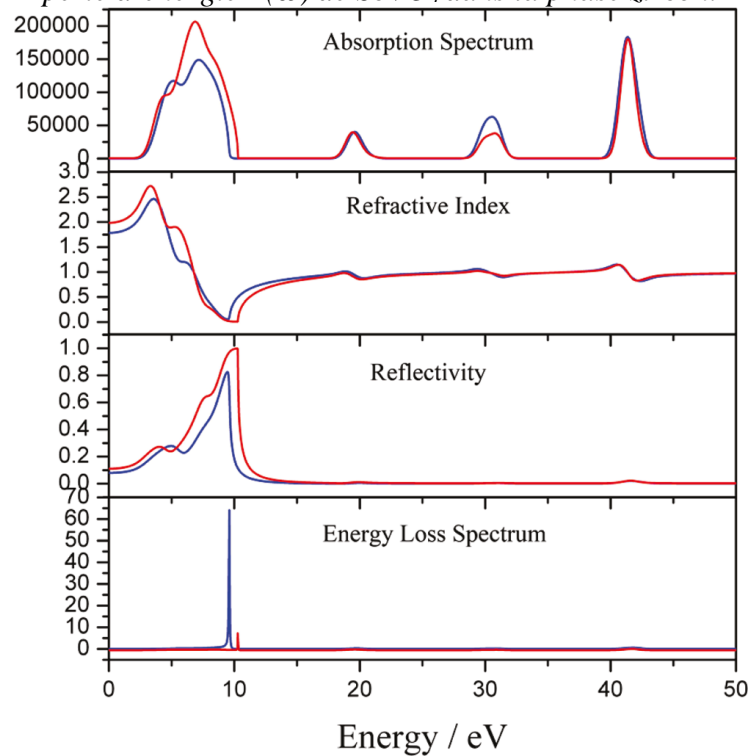
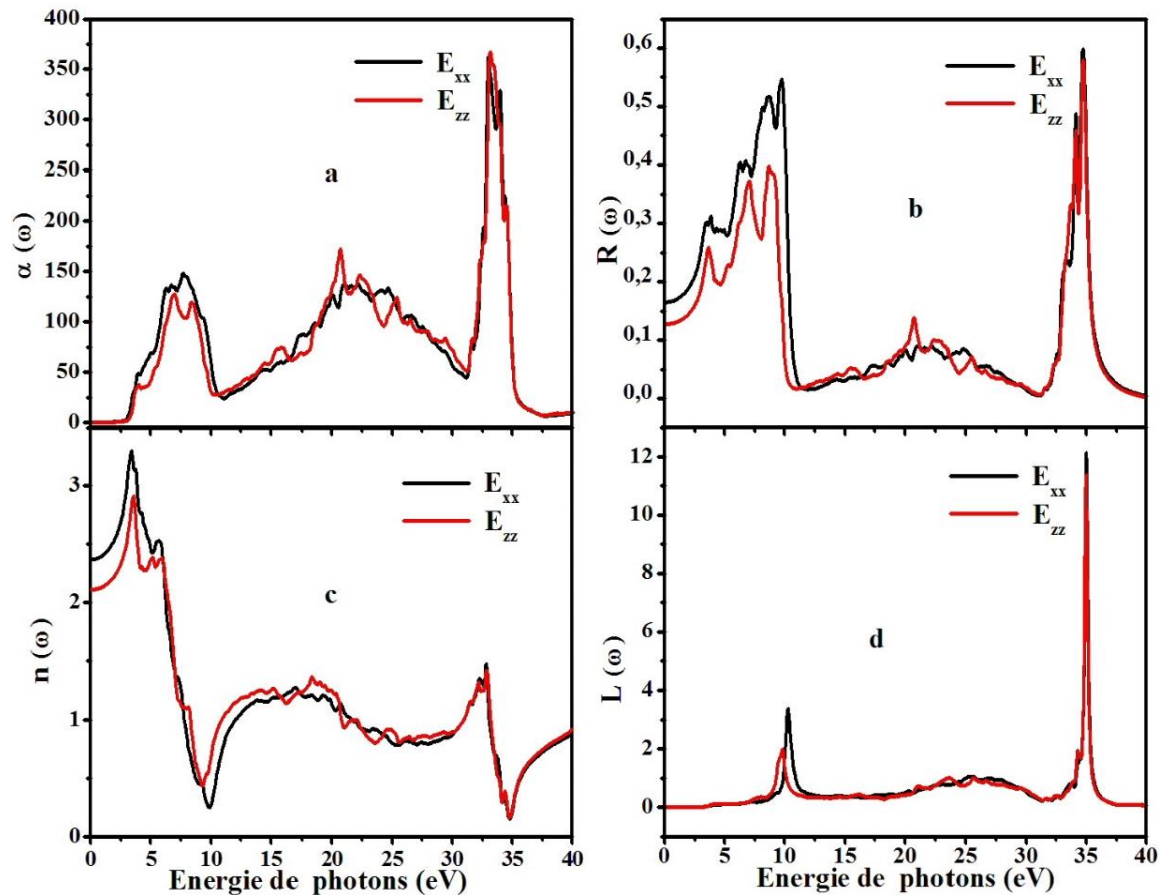


Figure III-18-b : l'anisotropie des propriétés  $\text{ScVO}_4$  dans la phase zircon [41].



**Figure III-19** L'absorption  $\alpha(\omega)$  l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$  de  $\text{ScVO}_4$  dans la phase scheelite.

est d'environ (2.039, 2.029) eV et de  $\text{YVO}_4$  dans la phase scheelite est (1.935, 2.107) eV sans

À la fréquence nulle, l'indice de réfraction  $n(0)$  ( $n_{xx}(0)$ ,  $n_{zz}(0)$ ) de  $\text{YVO}_4$  dans la phase zircon oublier celui de  $\text{ScVO}_4$  dans la phase scheelite (2.379, 2.120) eV et dans la phase zircon de  $\text{ScVO}_4$  (2.268, 2.079) eV. L'indice de réfraction ( $n_{xx}$ ,  $n_{zz}$ ) augmente depuis la valeur statique pour atteindre un maximum (de 4.701 à 7.809 eV, de 4.449 eV à 7.950 eV) dans la phase zircon de  $\text{YVO}_4$ , dans la phase zircon du  $\text{ScVO}_4$  (4.193, de 3.936 à 6.045) eV, dans la phase scheelite de  $\text{YVO}_4$  (de 4.358 à 7.263, de 4.451 à 6.357) eV et pour  $\text{ScVO}_4$  scheelite (3.407, 3.555) eV, puis la réfraction diminue rapidement à sa valeur minimale qui est plus petite que 1 (figure III.16-19 c). Nous comparons les propriétés optique du  $\text{ScVO}_4$  phase zircon avec d'autres résultats trouvés dans la référence [40] et qui sont en bon accord avec les notre.

### III.6.5 Calcul de la biréfringence des orthovanadates

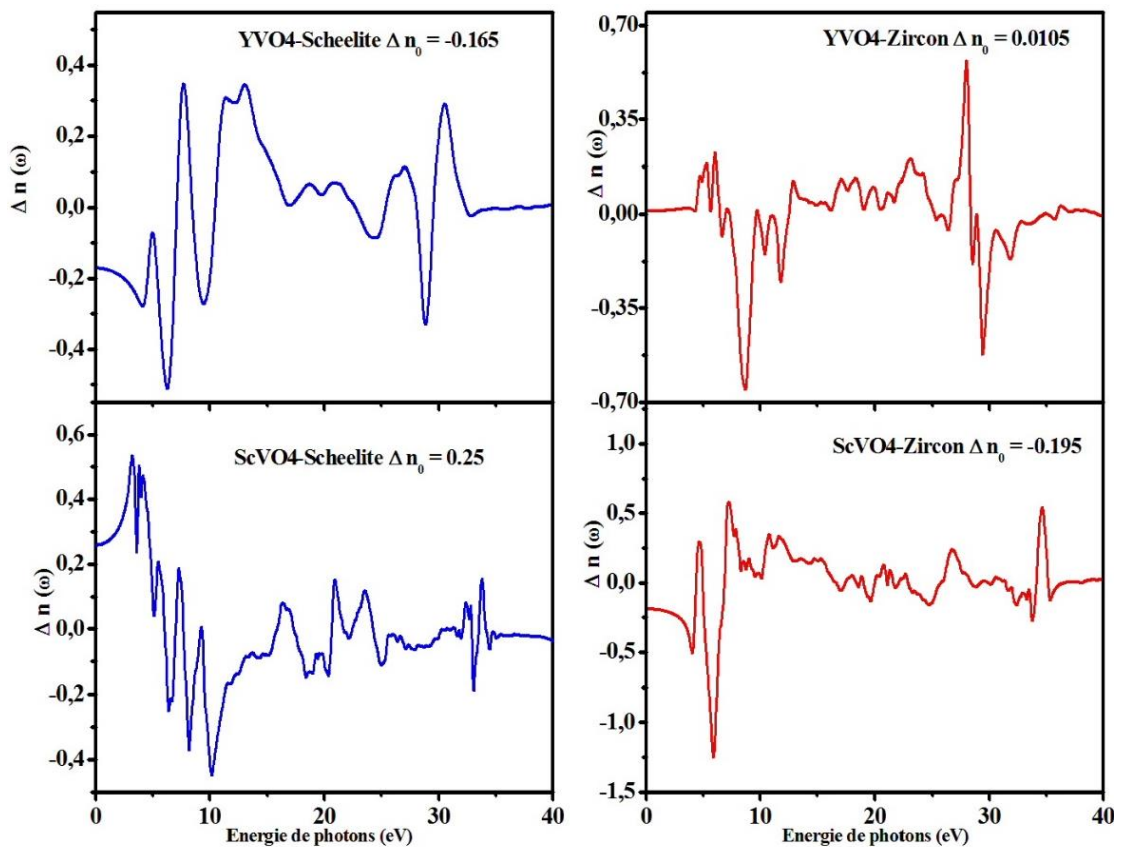
La biréfringence est un phénomène dû à l'anisotropie optique observée dans beaucoup de matériaux de structure non cubique. Les cristaux avec une structure tétragonale, hexagonale

ou trigonale sont appelés « les cristaux uniaxes ». Ils possèdent un seul axe optique qui est l'axe des z. Par exemple pour les structures hexagonales, les propriétés optiques selon les axes x et y sont identiques mais différentes pour l'axe z et le matériau possède une « double réfraction » représentée par deux principaux indices de réfraction : indice ordinaire et extraordinaire, qui sont notés respectivement ( $n_o = n_{xx}$ ) et ( $n_e = n_{zz}$ ). La biréfringence est définie comme la différence entre l'indice de réfraction extraordinaire et l'indice de réfraction ordinaire :

$$\Delta n = n_e - n_o \tag{III.19}$$

Elle peut être positive et dans ce cas le matériau est dit uniaxe positif ou bien, elle peut être négative et dans ce cas le matériau est dit uniaxe négatif [39]. La notion de biréfringence est très importante car les cristaux biréfringents uniaxes trouvent une large application dans la fabrication de composants optiques pour contrôler l'état de polarisation de la lumière.

La figure III-20 illustre la variation de la biréfringence en fonction d'énergie de photon ; à la fréquence zéro les matériaux YVO<sub>4</sub> dans la phase scheelite et ScVO<sub>4</sub> dans la phase zircon sont dit uniaxe négatif et pour YVO<sub>4</sub> dans la phase zircon et ScVO<sub>4</sub> dans la phase scheelite sont dit uniaxe positif.



**Figure III-20** La biréfringence pour les deux composés  $YVO_4$   $ScVO_4$  dans les deux phases (zircon, scheelite)

La biréfringence  $\Delta n$  dans une région énergétique de largeur égale à 40 eV. La biréfringence est importante dans la région où absorption est nul c. à d. au-dessous du gap, qui facilite usage de nos matériaux dans l'appareil du doubleur de fréquence. Cependant, ces courbes sont une illustration pour montrer les aspects généraux de la différence de la fonction diélectrique pour de différentes polarisations. On peut prévoir des valeurs assez précises de la biréfringence à la fréquence zéro donnée avant dans les graphes (figure III.16-19 c). Pour les orthovanadates en général  $\Delta n$  est de l'ordre de 2.225[42]. L'anisotropie optique est importante pour les composés  $YVO_4$  dans la phase scheelite et  $ScVO_4$  dans les deux phases zircon et scheelite de 0eV à 40 eV mais dans l'intervalle [0ev-5eV]  $YVO_4$  dans la phase zircon est presque isotrope puis il change de comportement de 5eV à 40 eV il devient complètement anisotrope.

**Références bibliographiques**

- [1] L. Gracia, A. Beltran, D. Errandonea, Phys. Rev. B 80 (2009) 094105.
- [2] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [3] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [4] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. 30 (1944) 244.
- [5] B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, L. A. Boatner, J. Sol. State Chem. 109 (1994) 197.
- [6] C. E. Rice, W. R. Robinson, Acta Cryst. B 32 (1976) 2232.
- [7] M. Touboul, K. Melghit, P. Benard, D. Loues, J. Sol. State Chem. 118 (1985) 93.
- [8] C. V. Reddy, K. S. Murthy, P. Kistaiah, J. Phys. C Solid State Phys. 21 (1988) 863
- [9] R. Wang; F. Li, X. Wu; H. Yang, J. Chin. Lasers 27 (2000) 449.
- [10] C. Hengjiang, Z. Huaijin, Y. Bin, Y. Wentao, Z. Xian, W. Jiyang, Z. Guangcai, Crystal Growth & Design, 10 (2010) 10.
- [11] C. Zhi-Peng, W. Yu-Hua, Z. Jia-Chi, Chin. Phys. B 19 (2010) 057803.
- [12] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, Phys. Rev. B 70 (2004) 064109.
- [13] F. J. Manjon, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, H. Romero, D. Errandonea, K. Syassen, Phys. Rev. B 81 (2010) 075202.
- [14] S. Messekine, M. Sahnoun, M. Driz, C. Daul, Zeit. für Krist. 225 (11) (2010) 514.
- [15] D. Errandonea, F.J. Manjón, N. Garro, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, and C.Y. Tu. Phys. Rev. B 78 (2009) 05
- [16] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [17] A. Reuss, Z. Angew, Math. Mech. 9 (1929) 55.
- [18] R. Hill, Proc. Phys. Soc., London, Sect. A 65 (1952) 349.
- [19] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y.O. Ciftci, Phys. and Chem. of Sol. 68 (2007) 482.
- [20] S. Singh and M. Sarwan, J. Optoelectron. Adv. M. 12 (2010) 2106.
- [21] P. Villars, L.D. Calverts, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd ed., Vol. 1 and 4. ASM international - The Materials International Society -, Materials Park, 1188.
- [22] S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswarm, S. Lebegue, N.E. Christensen, A. Svane, Phys. Rev. B 86 (2012) 035105.
- [23] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, I.N. Frantsevich, N. Dumka, Kiev, (1983) 60.
- [24] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Matter Res. 31 (2001) 1.
- [25] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.

- [26] R.W. Rice, *Mechanical Properties of Ceramics and Composites: Grain And Particle Effects*, CRC Press, (2000).
- [27] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 055504.
- [28] F. Zhou, C.A. Marianetti, M. Cococcioni, D. Morgan, G. Ceder, Phys. Rev. B 69 (2004) 201101.
- [29] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, Surf. Sci. Rep. 62 (2007) 219.
- [30] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83 (2011) 195134.
- [31] I.V. Anisimov, J. Zaanen, K.O. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943.
- [32] D.A. Becke, R.E. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [33] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, J. Phys. Cond. Mat. 19 (2007) 196208.
- [34] W. Czaja, L. Krausbauer, Phys. Sta. Sol. 33 (1969) 191.
- [35] H.A. Kramers, *Collected Science Papers*, North Holland, Amsterdam, 25 (1956) 333.
- [36] N. Seddiki, T.Ouahrani, B.Lasri, T.Benouaz, A.H.Reshak, B. Bouhafis ; *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1454.
- [37] S.Z. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvag, B.G. Svensson, J. Appl. Phys. (2009) 106.
- [38] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 2 (1972) 181.
- [39] J.M. Li, W.R. Burghardt, B. Yang and B. Khomami. J. Non-Newt 91 (2000) 189.
- [40] R. S. Weis, T. K. Gaylord, Appl. Phys. A 37(4) (1985) 191.
- [41] H. Cong, H. Zhang, B. Yao, W. Yu, X. Zhao, J. ang, et G. Zhang ; *Crystal Growth & Design* 10 (2010) 10.
- [42] W. Ryba-Romanowski, Cryst. Res. Technol. 38 (2003) 225.

### IV.7. Propriétés thermodynamiques :

Un réseau cristallin au zéro absolu est dans son état de base, aucun mode de phonon n'est excité. D'après les lois de la thermodynamique, lorsqu'un réseau cristallin est porté à une température supérieure au zéro absolu, son énergie n'est plus constante mais elle fluctue de manière aléatoire autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations d'énergie sont dues à des vibrations aléatoires du réseau qui peuvent être vues comme un gaz de phonons (le mouvement aléatoire des atomes du réseau est semblable à la chaleur). Comme ces phonons sont liés à la température du réseau, ils sont parfois nommés « phonons thermiques ».

#### IV.7-1 Modèle quasi harmonique de Debye :

Le modèle de Debye permet d'améliorer le comportement du matériau à basse température, les propriétés thermiques sont obtenues en traitant les vibrations quantifiées (phonon). Les investigations des effets thermiques sont établies avec la théorie quasi-harmonique de Debye [1-5]. L'approximation isotropique est également utilisée pour déterminer la température de Debye, elle est donnée par la relation suivante :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{Vib}[\theta(V), T] \quad (IV.1)$$

Dans lequel  $G^*(V, P, T)$  est la fonction non équilibrée de Gibbs,  $E(V)$  est l'énergie totale par unité de cellule,  $PV$  correspond à la constante de la pression hydrostatique,  $\theta(V)$  est la température de Debye et  $A_{Vib}$  est l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz qui peut être déterminée, de manière rigoureuse, par un calcul statistique, celui-ci nécessite la connaissance exacte des niveaux vibrationnels ; c'est pourquoi, il est usuel d'introduire l'approximation quasi-harmonique pour décrire  $A_{Vib}$ . [6,7]

$$A_{Vib}(\theta, T) = nKT \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (IV.2)$$

Où  $n$  est le nombre d'atomes dans la cellule unitaire,  $D\left(\frac{\theta}{T}\right)$  représente l'intégrale de Debye,  $\theta_D$  est exprimée comme suite [7] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K} \left[ 6\pi^2 V^{\frac{1}{2}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (IV.3)$$

Où le  $M$  est la masse moléculaire par unité de cellule et  $B_s$  est le module de compression adiabatique, estimé par la compressibilité statique [8] :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dv^2} ; B_T(P, T) = B(V) = V \left( \frac{d^2 G^*(V; P, T)}{dv^2} \right)_{P, T} \quad (IV.4)$$

$f(\sigma)$  est donnée par [9,10] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ \left( \frac{2}{3} \frac{1+\alpha}{1-2\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\alpha}{1-\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV.5})$$

Par conséquent, le minimum de la fonction de Gibbs non-équilibrée,  $G^*(V, P, T)$ , peut être obtenu en dérivant par rapport au volume  $V$  :

$$\left. \frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial v} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{IV.6})$$

En résolvant l'équation (IV.4), on peut obtenir l'équation thermique de l'équation d'état (EOS)  $V(P, T)$ . La capacité calorifique à volume constant  $C_v$ , la capacité thermique à température constante  $C_p$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont donnés par [8] :

$$C_v = 3nK \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right], \quad C_p = C_v (1 + \alpha \gamma T) \quad (\text{IV.7})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T V} \quad (\text{IV.8})$$

Où  $\gamma$  est le paramètre de Gruneisen, c'est un paramètre sans dimension décrivant la relation entre une variation de fréquence d'un mode de vibration d'un réseau cristallin (phonon) et une variation de volume [11,8]. Il est défini comme suite :

$$\gamma = \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV.8})$$

La dilatation thermique est provoquée par l'augmentation de l'espacement moyen interatomique lorsque la température augmente. Et les atomes vibrent dans un état d'énergie potentielle minimal. La courbe d'énergie potentielle et espacement est asymétrique (car il est plus facile pour les atomes de s'éloigner que de se rapprocher). Etant donné que les vibrations atomiques augmentent avec la température, l'espacement moyen augmente également [1-5,12-13].

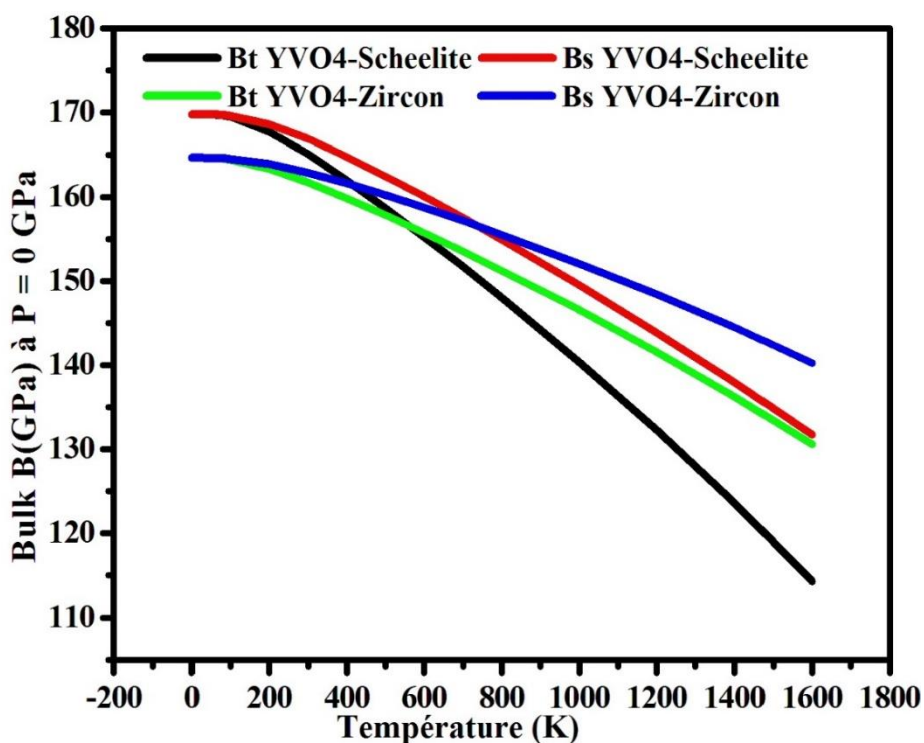
En 1818, Dulong et Petit ont constaté que les chaleurs atomiques des solides, c'est-à-dire  $C_v$  ou  $C_p$ , étaient de l'ordre de  $3R$  soit  $25 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette loi a joué un grand rôle dans la détermination des masses atomiques [14]. Cependant, elle n'est qu'une loi limite et elle n'est plus vérifiée à basse température. Einstein en 1907 a proposé un modèle qui rend compte du fait que la capacité thermique tend vers zéro quand la température tend vers le zéro absolu. Cette théorie a ensuite été reprise et améliorée par Debye [14].



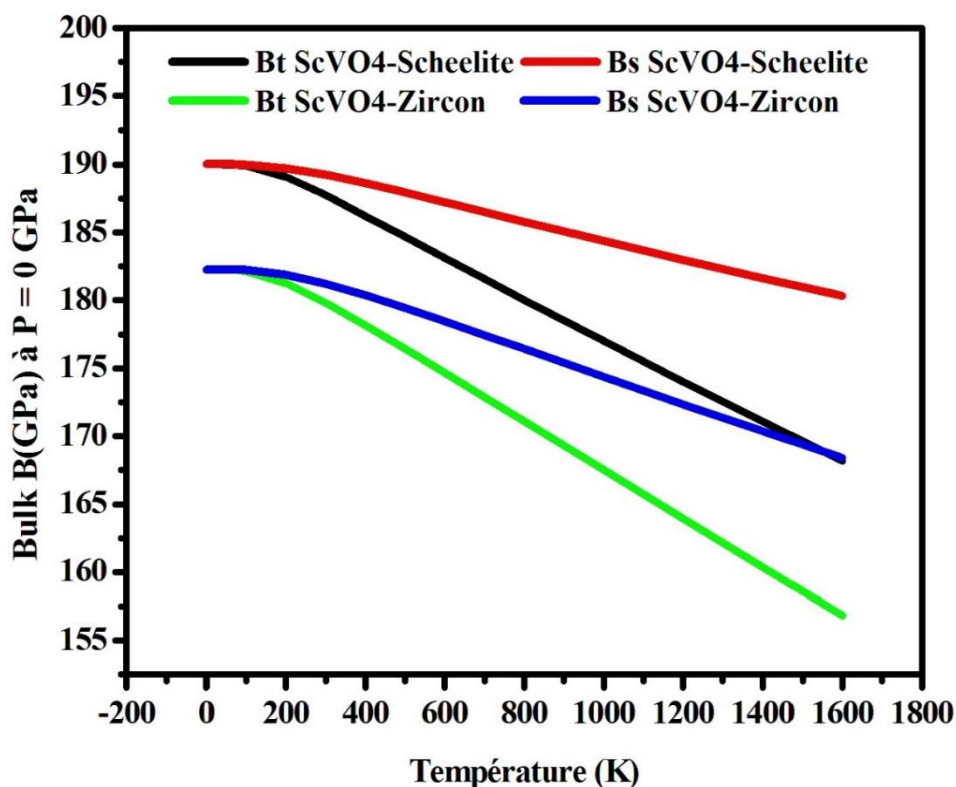
#### IV.7.2 L'effet thermique sur les propriétés structurales :

En utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique, les EOS thermiques et les propriétés thermodynamiques des composés  $AVO_4$  ( $A = Y$  et  $Sc$ ) sont déterminées dans la gamme de température 0 à 1700K, l'effet de pression est étudié dans la gamme 0-20GPa.

La Figure (IV.1-2) illustre la variation des modules de compressibilités adiabatique  $B_s$  et isotherme  $B_T$  sous l'effet de la température pour différentes valeurs de la pression. On observe deux phénomènes compétitifs impliqués dans cette variation. Pour tous les composés, les modules de compressibilités  $B_T$  et  $B_s$  reste à peu près constant pour les températures  $T < 100K$  ce qui implique une faible variation du volume de la maille élémentaire ; quand la température augmente les modules de compressibilités diminuent ce qui indique un changement notable et rapide dans le volume de la maille élémentaire des composés  $AVO_4$  ( $A = Y$  et  $Sc$ ) dans les deux phases zircon et scheelite.



**Figure IV.1** Variation des modules de compressibilités  $B_s$  (adiabatique) et  $B_T$  (isotherme) en fonction de la température à basse pression (phase zircon) et à plus haute pression (phase scheelite) d' $YVO_4$



**Figure IV.2** Variation des modules de compressibilités  $B_s$  (adiabatique) et  $B_T$  (isotherme) en fonction de la température à basse pression (phase zircon) et plus haute pression (phase scheelite) du  $\text{ScVO}_4$

Les variations de la dilatation thermique  $\alpha$  avec la température pour quatre différentes valeurs de pressions ( $P = 0 \text{ GPa}$ ,  $P = 5 \text{ GPa}$  phase zircon) et ( $P = 8 \text{ GPa}$ ,  $P = 12 \text{ GPa}$  phase scheelite) sont indiquées dans les figures IV.3-4. Nous constatons, pour une température donnée  $\alpha$  diminue considérablement avec la pression et devient petite à des pressions plus élevées. D'autre part, pour une pression donnée, le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  augmente intensément avant  $T = 400 \text{ K}$  et augmente gentiment par la suite. Pour  $P = 12 \text{ GPa}$ , la valeur du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  à  $T = 1600 \text{ K}$  est légèrement plus grande que celle à  $T = 600 \text{ K}$ , ce qui signifie que la dépendance de  $\alpha$  par rapport à la température est très faible dans les basse température mais sa dépendance en pressions est remarquable.

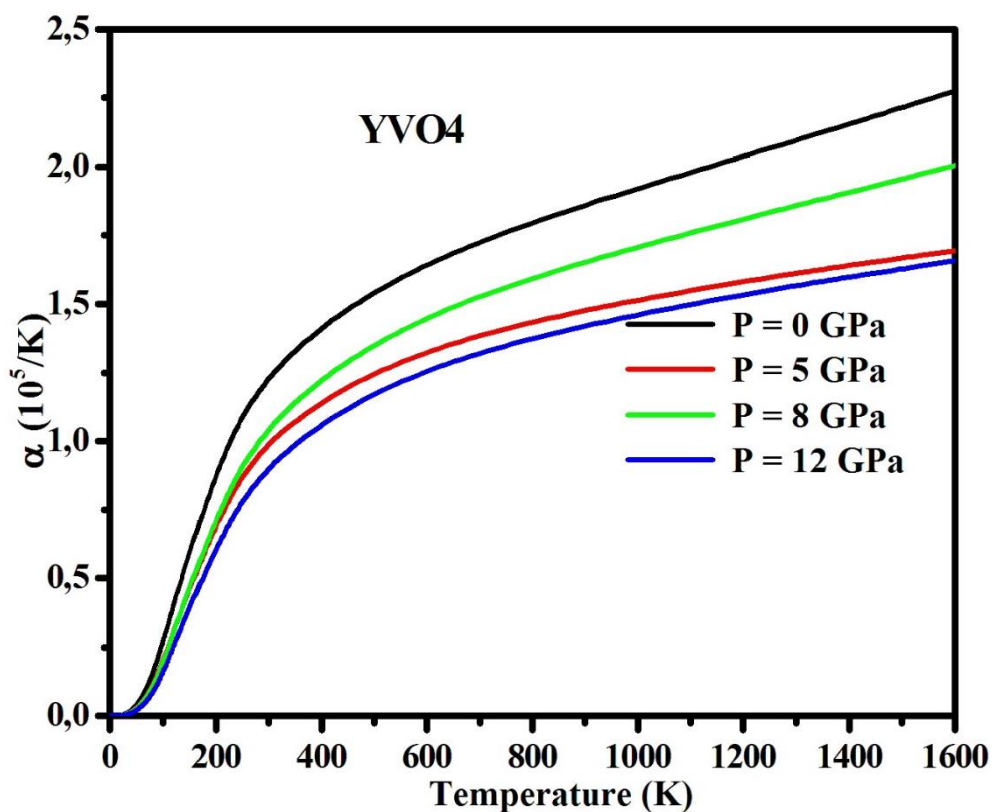


Figure IV.3 La variation de la dilatation thermique  $\alpha$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite d' $\text{YVO}_4$

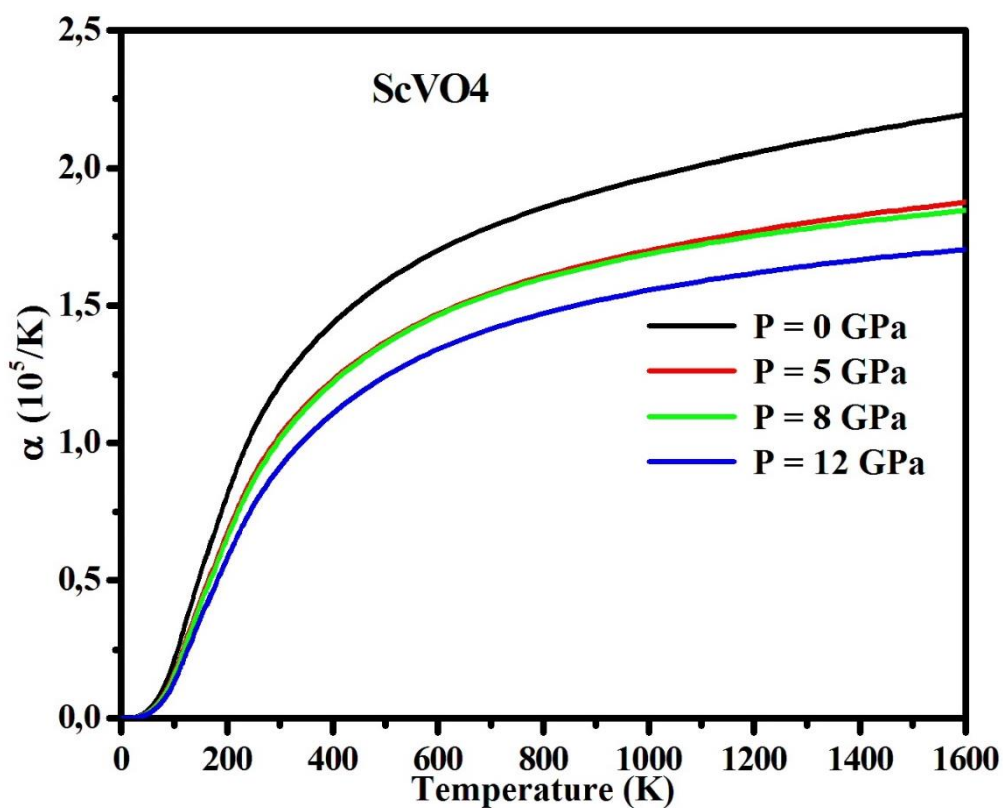
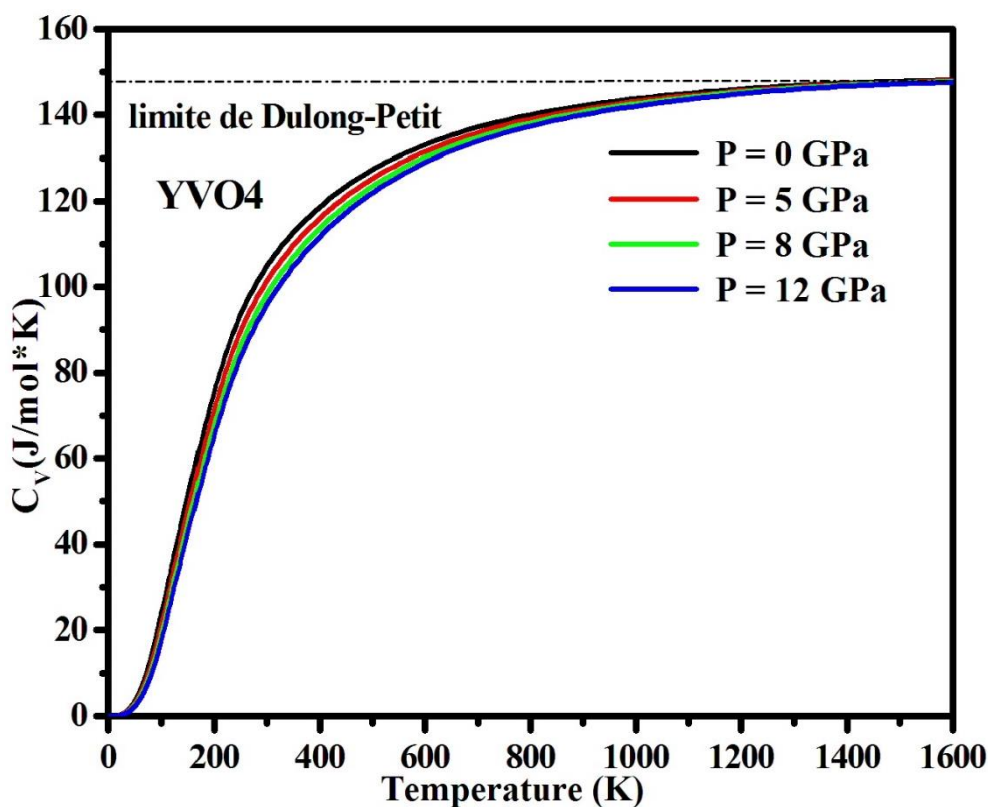


Figure IV.4 La variation de la dilatation thermique  $\alpha$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite du  $\text{ScVO}_4$

La relation entre la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  et de la température à des différentes pressions pour les composés  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  dans leurs deux phases est présentée sur la figure (IV.5-6). Comme on le sait, l'augmentation de la capacité thermique  $C_V$  à  $T^3$  à une basse température est due à l'approximation harmonique du modèle de Debye. Cependant, à des températures élevées ; lorsque  $T > 600$  K,  $C_V$  converge vers une valeur quasi-constante, ce qui est en accord avec la loi de Dulong-Petit. Pour le  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  des phases scheelite et zircon la limite de Dulong-Petit est de l'ordre de  $148 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ .

Les figures (IV.7-8) représentent la variation de la capacité calorifique à pression constante  $C_P$ . Nous pouvons directement constater que nos matériaux donnent presque la même réponse que  $C_V$ . La capacité calorifique varie inversement avec la pression.



**Figure IV.5** La variation de capacité calorifique à volume constant  $C_V$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite d' $YVO_4$

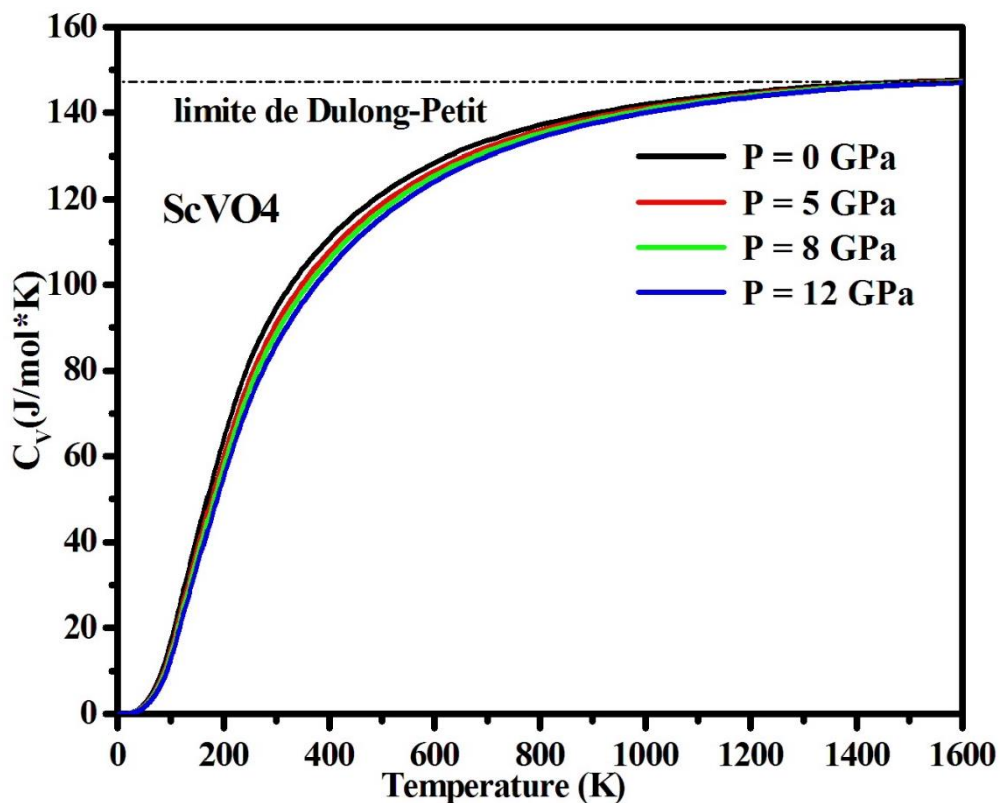


Figure IV.6 La variation de capacité calorifique à volume constant  $C_V$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite du  $\text{ScVO}_4$

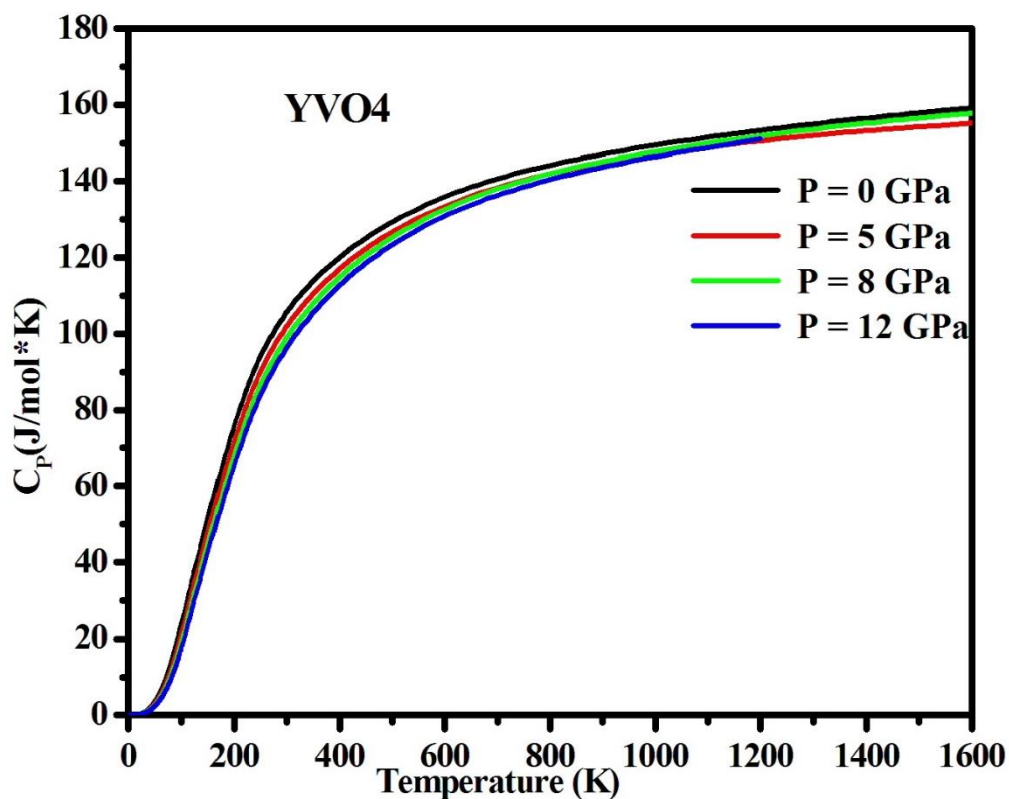
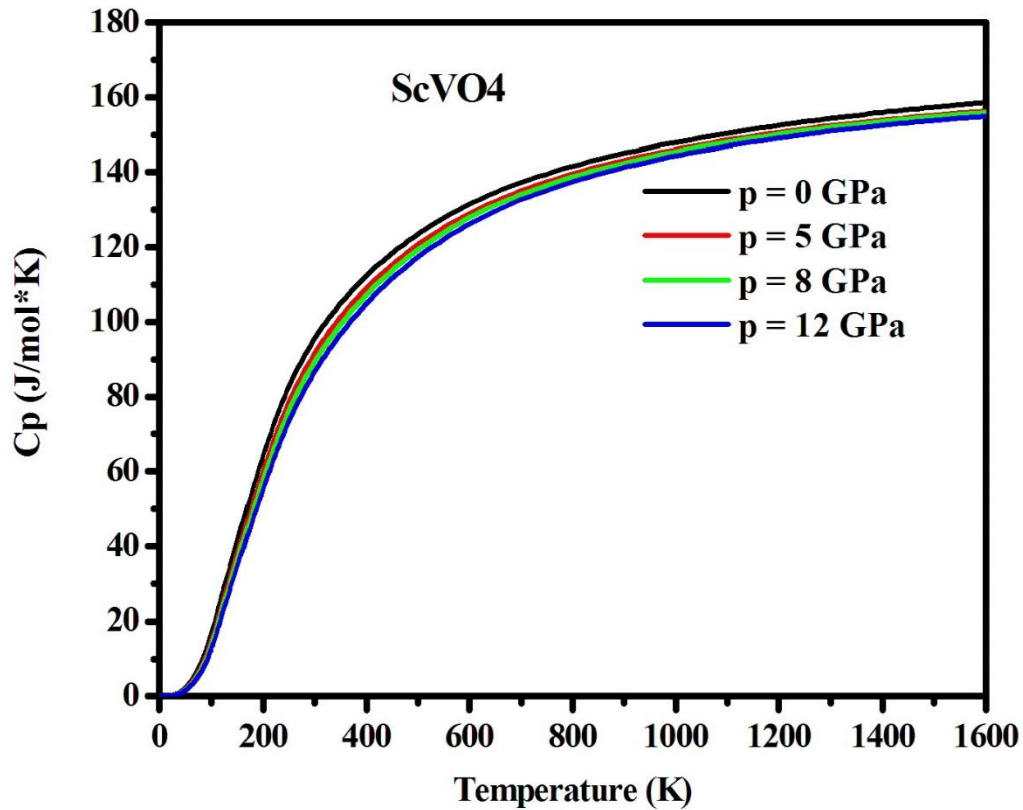


Figure IV.7 La variation de capacité calorifique à pression constante  $C_P$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite d' $\text{YVO}_4$



**Figure IV.8** La variation de capacité calorifique à pression constante  $C_P$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite du  $\text{ScVO}_4$

La température de Debye est la quantité clé dans le modèle de Debye quasi-harmonique, qui est en corrélation avec de nombreuses propriétés physiques des solides, tels que la capacité thermique  $C_v$ , les constantes élastiques et la température de fusion. La dépendance de la température de Debye à la pression et à la température est montrée dans les Figures IV.9-10. Les valeurs calculées de la température de Debye à 0 K et 0 GPa sont 521.22K et 506.97K pour  $\text{YVO}_4$  et  $\text{ScVO}_4$  dans la phase zircon, respectivement. En faisant une comparaison avec les résultats du tableau IV.5,  $\theta_D$  est presque la même pour  $\text{YVO}_4$  mais pour  $\text{ScVO}_4$  elle est supérieure par rapport aux résultats obtenus par la méthode des constantes élastiques (chapitre III). En outre,  $\theta_D$  diminue avec l'augmentation de la température, il suit une relation presque linéaire avec la pression.

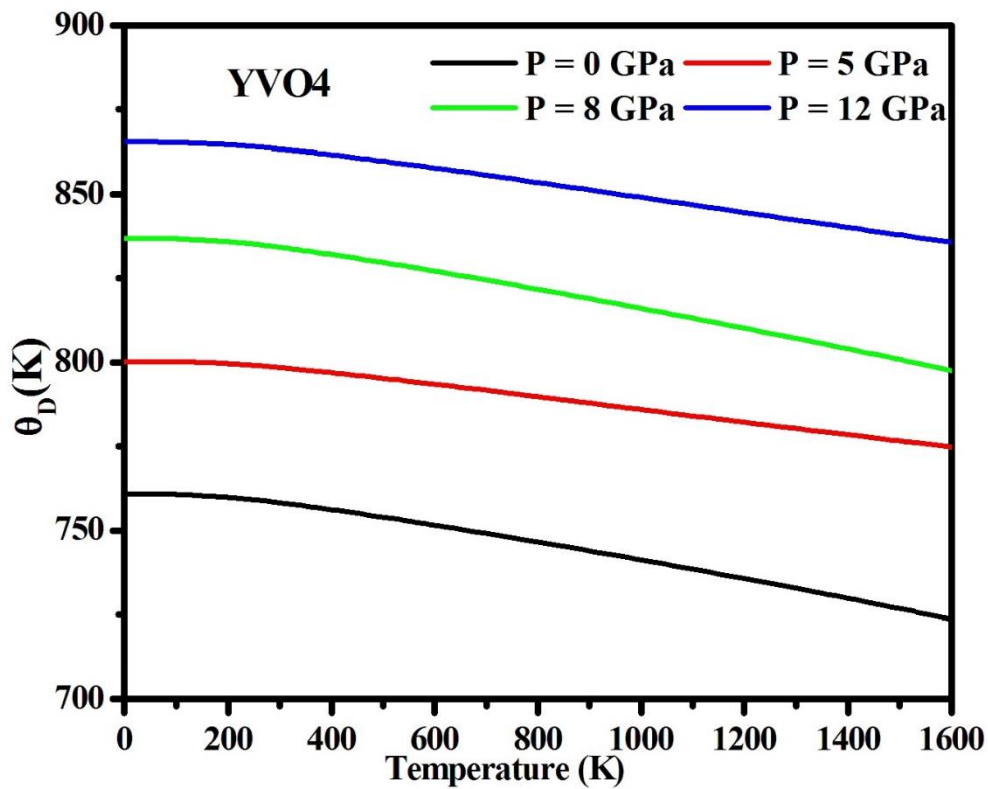


Figure IV.9 La variation de la température de Debye  $\theta_D$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite d' $YVO_4$

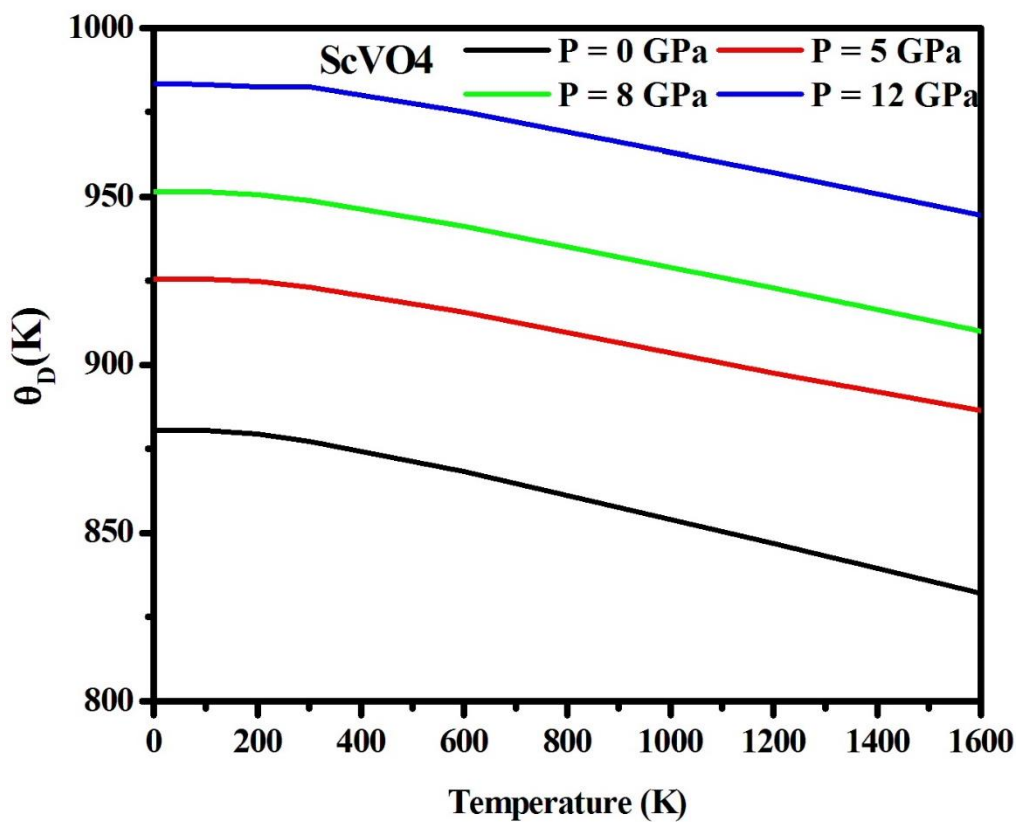


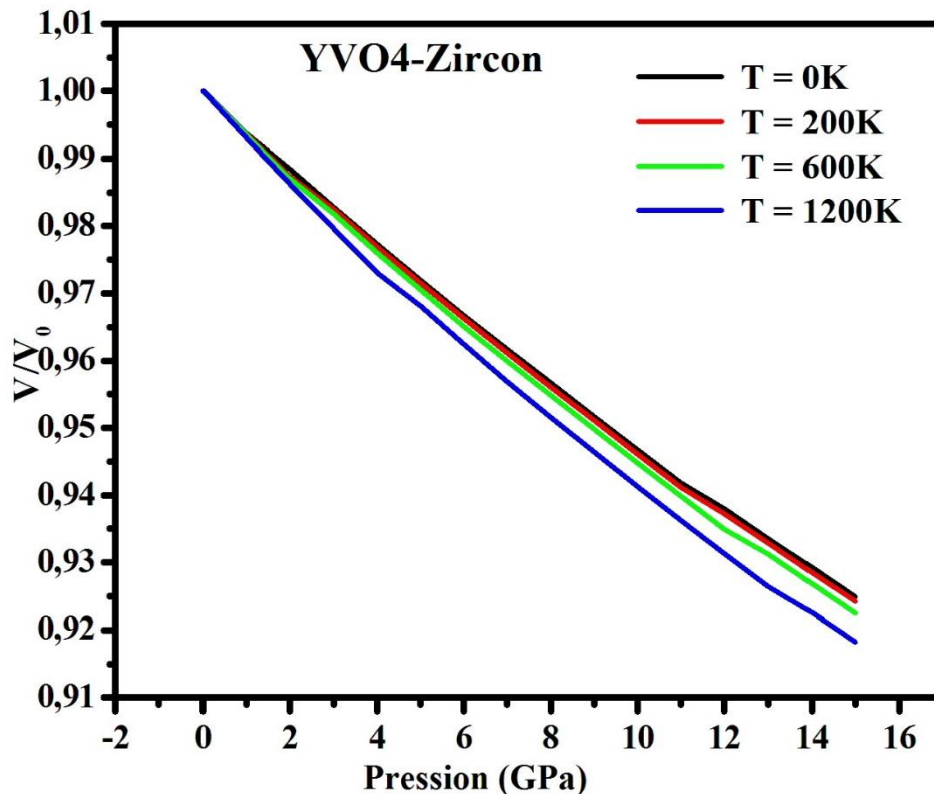
Figure IV.10 La variation de la température de Debye  $\theta_D$  avec la température pour la phase zircon et la phase scheelite du  $ScVO_4$



**Tableau IV.1** : Les chaleurs atomiques des  $AVO_4$  ( $A=Y, Sc$ )  $C_v$ ,  $C_p$  et constantes thermiques  $B_s$ ,  $B_T$ ,  $\alpha$  et  $\theta_D$  à température ambiante et à pression nul

Elément	Phase	$B_s$ (GPa)	$B_T$ (GPa)	$C_v$ (J/mol*K)	$C_p$ (J/mol*K)	$\alpha$ ( $10^5/K$ )	$\theta_D$ (K)
<b>YVO<sub>4</sub></b>	<b>Zircon</b>	162.91	158.34	110.94	111.74	1.293	758.38
<b>YVO<sub>4</sub></b>	<b>Scheelite</b>	189.25	183.45	110.62	111.83	1.616	762.29
<b>ScVO<sub>4</sub></b>	<b>Zircon</b>	179.83	193.62	101.09	101.88	1.291	877.32
<b>ScVO<sub>4</sub></b>	<b>Scheelite</b>	189.25	184.05	100.97	101.79	1.355	878.60

Les Figure (IV-11-14) illustre la variation du rapport  $V/V_0$  des composée YVO<sub>4</sub> et ScVO<sub>4</sub> dans la phase zircon et scheelite sous l'effet de la pression pour différentes valeurs de la température. On note que le taux  $V/V_0$  diminue avec l'augmentation de la température et de la pression, on remarque qu'il y a une relation presque linéaire de  $V/V_0$  avec la pression.



**Figure IV.11** La variation de  $V/V_0$  avec la pression à de différentes températures pour YVO<sub>4</sub> dans la phase zircon



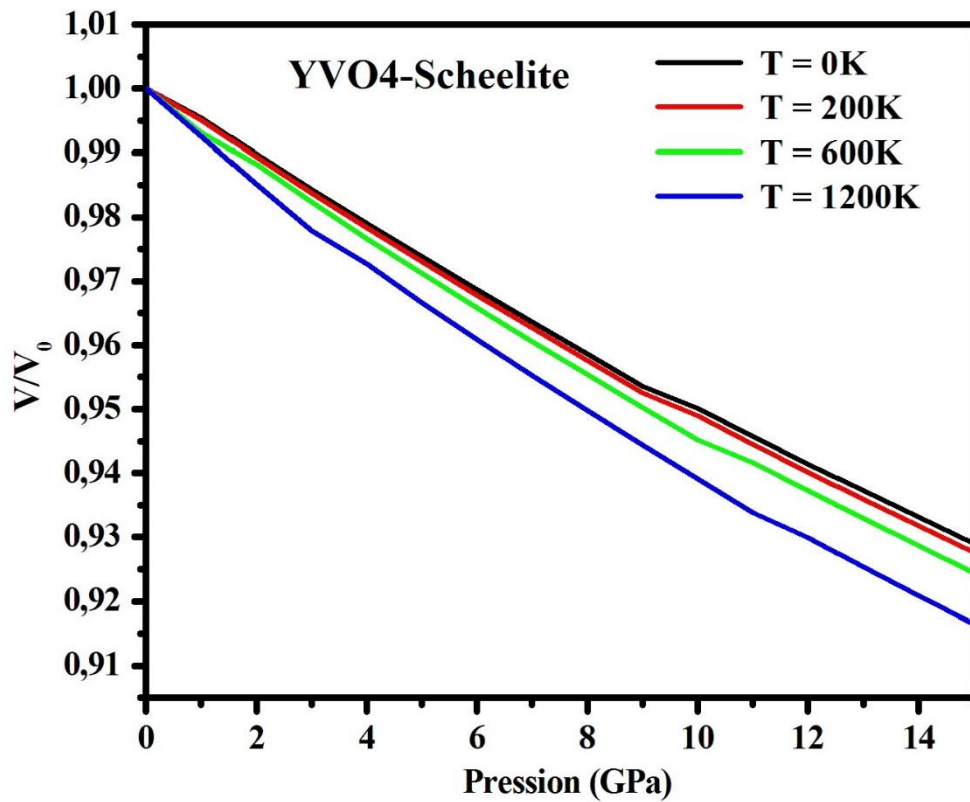


Figure IV.12 La variation de  $V/V_0$  avec la pression à de différentes températures pour  $YVO_4$  dans la phase scheelite

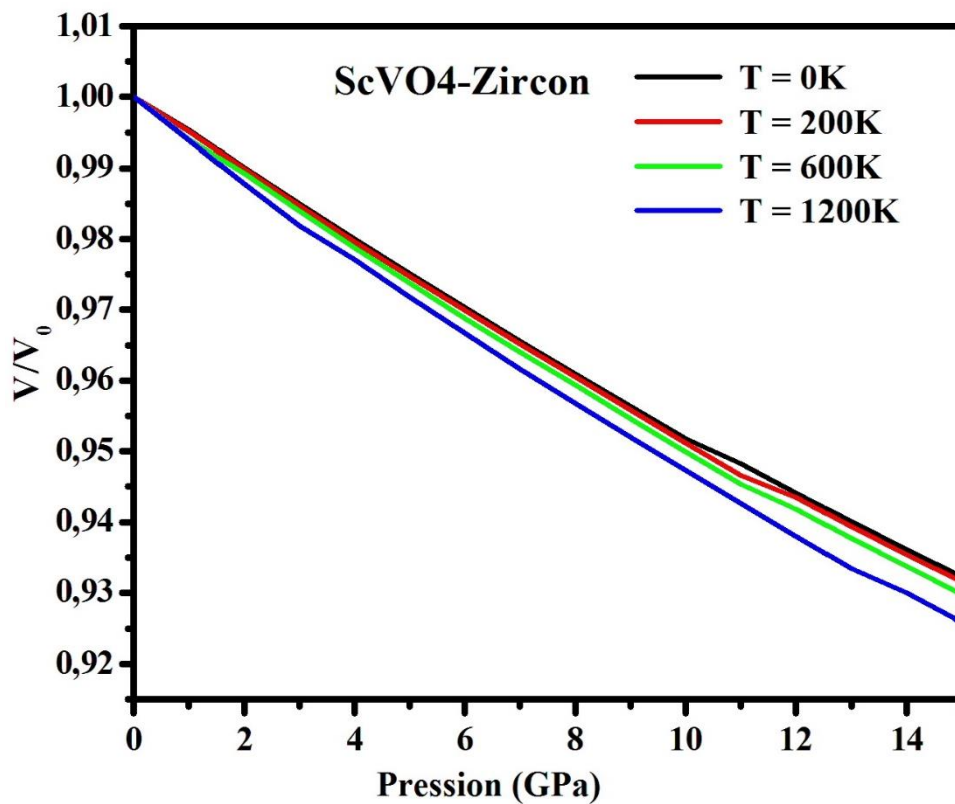
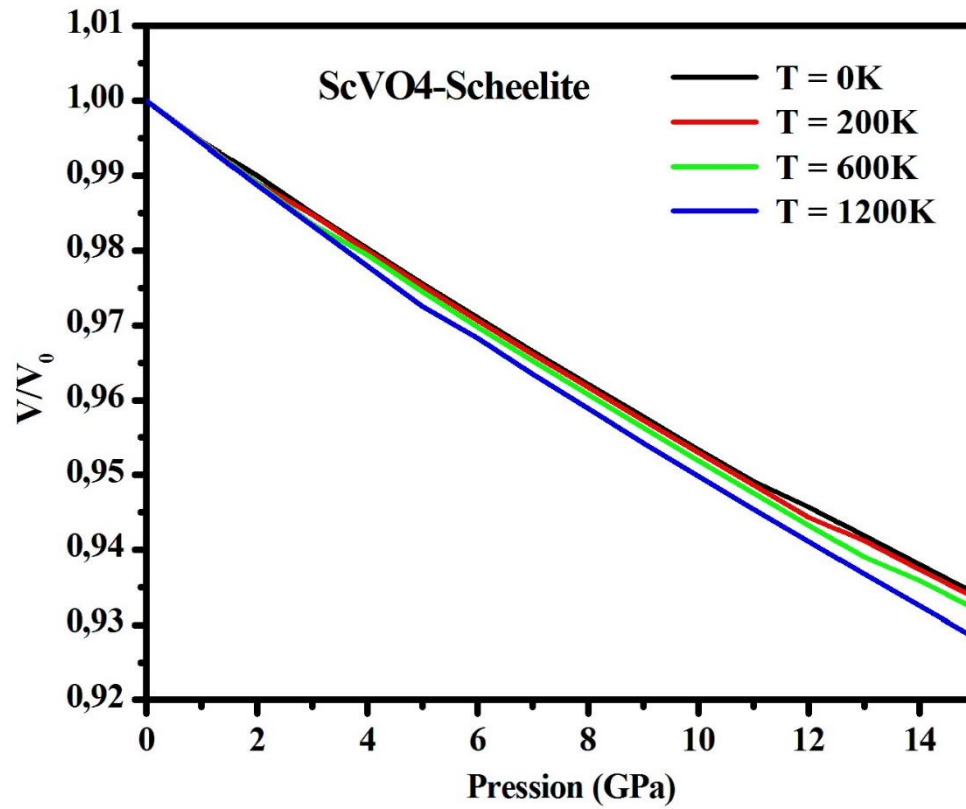


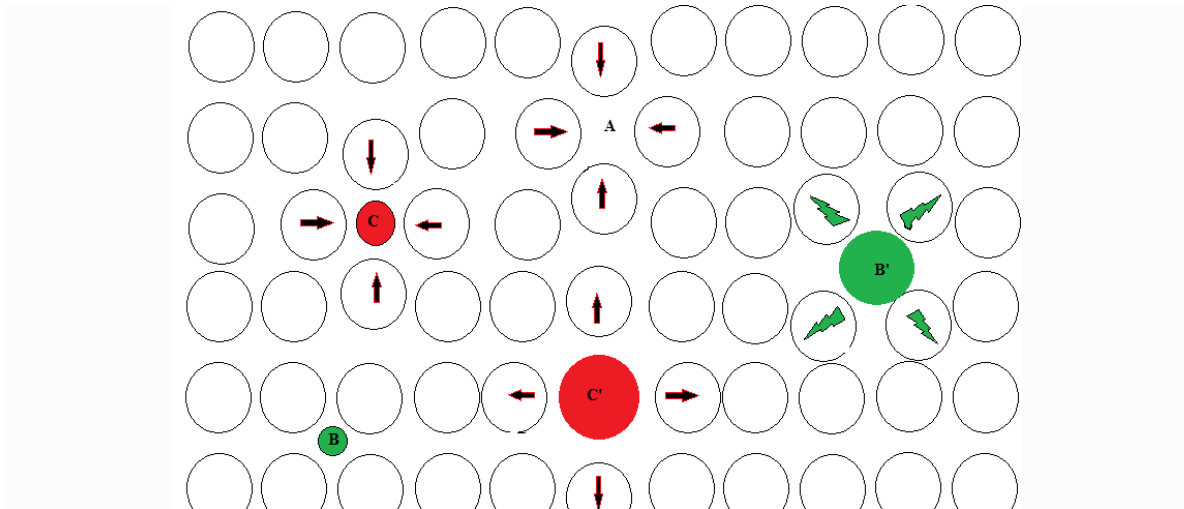
Figure IV.13 La variation de  $V/V_0$  avec la pression à de différentes températures pour  $ScVO_4$  dans la phase zircon



**Figure IV.14** La variation de  $V/V_0$  avec la pression à de différentes températures pour  $\text{ScVO}_4$  dans la phase scheelite

## IV-8 Les défauts ponctuels

Il s'agit de perturbations très localisées, à l'échelle atomique. Il existe trois types de défauts ponctuels : les lacunes, les interstitiels et les atomes en substitution, comme cela est décrit sur la figure IV-15. La présence de défauts ponctuels entraîne une distorsion locale du réseau cristallin et engendre un champ de contrainte dans un volume du cristal supérieur à celui du défaut lui-même [15].



**Figure IV-15** Types de défauts ponctuels dans les cristaux (A) lacune, (B) atome étranger interstitiel, (B') auto-interstitiel et (C, C') atome étranger en substitution.

### IV-8.1 Les Lacunes

Un atome peut migrer de sa position initiale en laissant une lacune pour se placer dans un interstice. C'est le défaut de Frenkel. Si l'atome est éliminé du cristal, le défaut est dit de type Schottky. Ce défaut correspond à un site atomique inoccupé dans la structure. Les lacunes jouent un rôle fondamental dans la diffusion à l'état solide qui engendre des déplacements d'atomes sur de longues distances et est à la base des traitements thermiques [16-20].

### IV-8.2 Les Interstitiels

Ce sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome en insertion est lui-même un atome du réseau cristallin, on parle d'auto-interstitiel le défaut est de type anti Schottky et si l'atome en insertion est de nature différente (impuretés, corps étrangers ou éléments d'addition dans alliages) on parle d'Hétérointerstitiel. Les défauts interstitiels jouent un grand rôle dans la constitution des alliages [16-20].

La concentration des défauts ponctuels, c. à d. le nombre  $n_f$  est fonction de la température, qui est donnée par une relation de type Arrhenius [15] :

$$n_f = N e^{\frac{-E_f}{kT}} \quad (\text{IV.26})$$

Où  $N$  est le nombre de nœuds du réseau,  $E_f$  est l'énergie de formation du défaut (de l'ordre de 1 eV pour une lacune et 7 eV pour un interstitiel) [15] et  $k$  est la constante de Boltzman ( $k = 1,381.10^{-23}$  J/K).

### IV-8.3 Atomes en Substitution

C'est un atome étranger qui occupe la place d'un atome du réseau. Ce type de défauts joue également un rôle important dans la constitution des alliages [15].

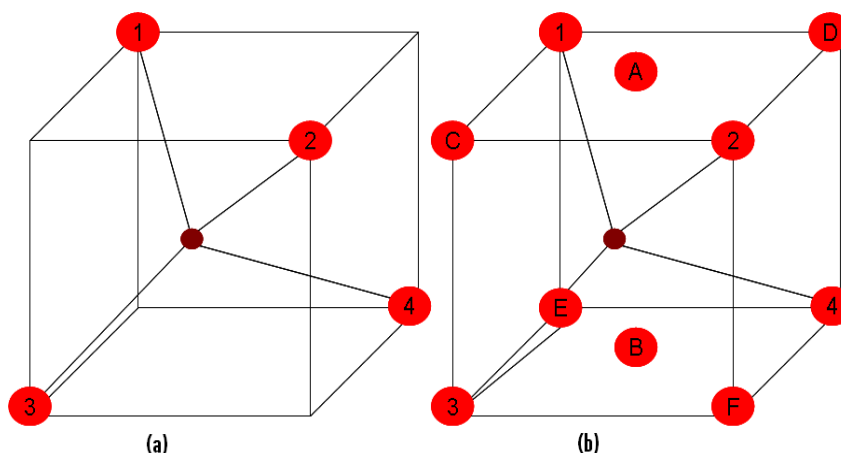
### IV-9 Les propriétés des défauts ponctuels interstitiels dans les orthovanadates

Les  $AVO_4$  dans la phase scheelite comme le scandium orthovanadate  $ScVO_4$  et yttrium orthovanadate  $YVO_4$  dans leurs structures cristallines, le vanadium forme un octaèdre avec ses quatre oxygènes (figure IV.16). Cette famille de composés est un point d'attraction pour les scientifiques qui s'intéressent à la luminosité des matériaux et aux propriétés électro-optique « laser et fibre optique ». les  $ABO_4$  contiennent beaucoup de sites interstitielles, c. à d. des anions vacants et des cations vacants [21-24]. L'existence de ces postes vacants intrinsèques rends l'oxygène plus mobile pour se situer dans une position interstitielle appropriée, on appelle cet atome  $O_i$ . Nous nous intéressons à la nécessité de déterminer cette position que  $O_i$  peut occuper. Le nombre des sites interstitiels est limité mais il est bien évident qu'il existe une seule position qui a la plus petite énergie de formation [25, 26] :

$$E_f^{intX} = E^{intX} - E_{tot} - \mu_X \text{ alors } E_f^{intO} = E^{intO} - E_{tot} - \mu_O \quad (\text{IV.26})$$

Dans cette étude l'atome ajouté est toujours l'oxygène dans des sites différents.  $\mu_X$  est le potentiel chimique de  $O_i$  [16] :

$$\mu_O = \frac{1}{2} \mu_{O_2} = -1.35 \text{ eV} \quad (\text{IV.27})$$



**Figure IV.16** (a) la structure normale de  $VO_4^{2-}$  ; (b) la structure  $VO_4^{2-}$  contenant l'atome d'oxygène qui occupe le site interstitiel. Les cercles rouges c'est l'oxygène et le petit cercle marron c'est le vanadium.

Les positions que l'oxygène peut occuper sont nommées de A à F. Pour pouvoir positionner  $O_i$  à chaque fois dans un site et calculer son énergie totale en utilisant le code Wien2k ; on doit relaxer les cristaux et déterminer les paramètres de maille (a et c) des deux tétraèdres centrés (la phase scheelite de  $YVO_4$  et  $ScVO_4$ ). En créant une super cellule de :  $(1 \times 1 \times 1)$  qui est constituée de 24 atomes ; on peut ajouter  $O_i$  dans les sites cité ci-dessus pour obtenir la formule  $YVO_{4+x}$  et  $ScVO_{4+x}$  avec  $x = 0.25$ . Maintenant on peut calculer l'énergie  $E^{intO}$  (énergie de formation interstitielle d'oxygène) associée à une nouvelle relaxation pour les deux orthovanadates. Les résultats sont énumérés au tableau IV.2.

**Tableau IV.2** Energie de formation des cristaux  $YVO_{4+x}$  et  $ScVO_{4+x}$  aux différents sites. Avec  $E_{fB}^{intO} (YVO_{4+x}) = -5.51471$  eV et  $E_{fB}^{intO} (ScVO_{4+x}) = -6.77781$  eV. Le site B est le plus favorable pour oxygène  $O_i$ .

Site interstitiel	$E_{\text{Formation}} YVO_4$ (eV)	$E_{\text{Formation}} ScVO_4$ (eV)
$E_f^{intO} A$	0.62631	0.35382
$E_f^{intO} B$	0.00000	0.00000
$E_f^{intO} C$	1.39906	0.23780
$E_f^{intO} D$	0.00710	0.23780
$E_f^{intO} E$	1.56123	0.57114
$E_f^{intO} F$	2.20152	0.57003

Pour faire une étude comparative des propriétés physiques entre ces nouveaux composants et les composants purs on doit calculer :

## IV-9.1 Structure de bande :

L'introduction de l'impureté conduit à une introduction des électrons de l'état O-p autour du niveau de Fermi, ce qui mène à un changement des propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs  $YVO_4$  et  $ScVO_4$ . Les figures IV.17-18 décrivent les structures de bande calculées le long de lignes à haute symétrie dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin pour  $AVO_{4+x}$  (A=Y ; Sc) pour la phase scheelite par les méthodes GGA-PBE et TB-mBJ.

Les calculs montrent un gap direct pour les deux scheelites estimés à 2.93 eV (1.48eV) d' $YVO_{4+x}$  ( $ScVO_{4+x}$ ) inférieurs aux valeurs des gaps d' $YVO_4$  ( $ScVO_4$ ) pur 3.86 eV(2.93eV). Dans la structure de bandes des deux matériaux on remarque l'occupation de nouvelles bandes dans la zone interdite qui cause le rétrécissement du gap.

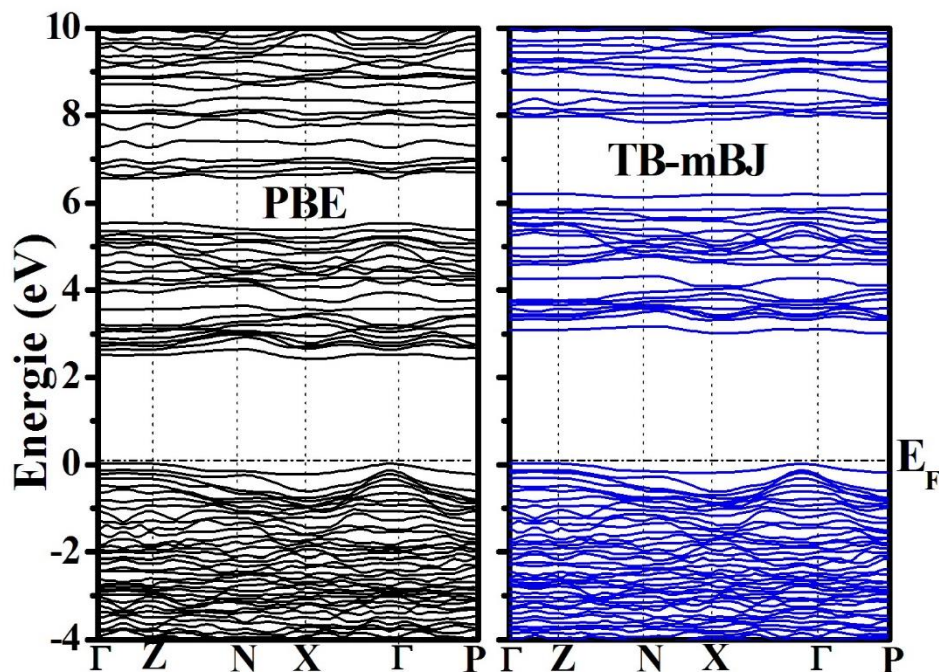


Figure IV.17 la structure de bande de la phase scheelite d' $YVO_{4+x}$  par les deux méthodes GGA-PBE et TB-MBJ

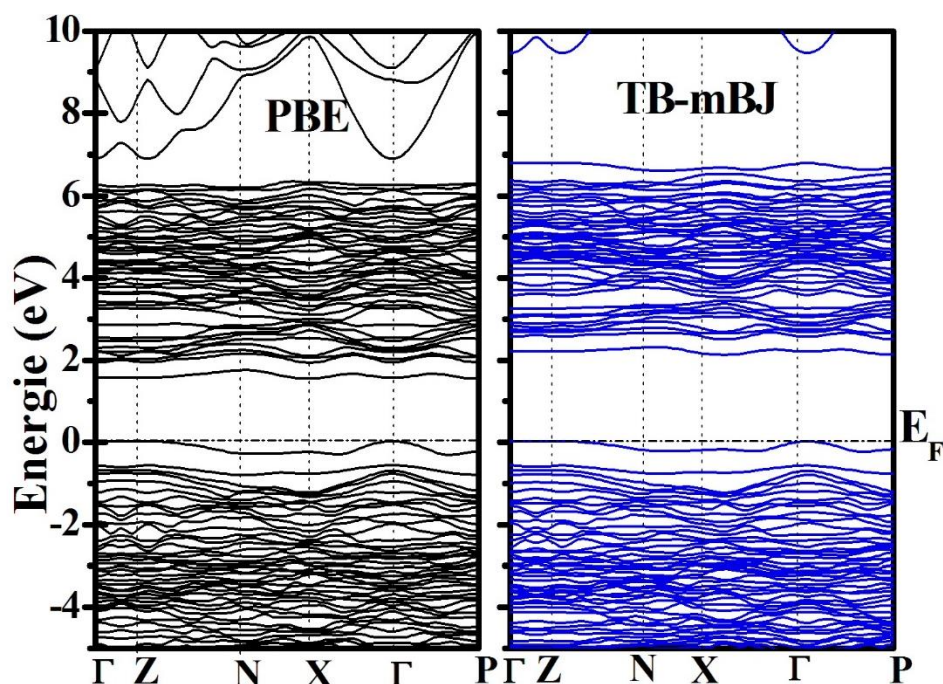


Figure IV.18 la structure de bande de la phase scheelite de  $ScVO_{4+x}$  par les deux méthodes GGA-PBE et TB-MBJ

#### IV-9.2 Densité d'états

La densité d'états (DOS) est une caractéristique physique très intéressante pour mieux comprendre la structure de bande. Les figures (IV.19-20) illustrent les densités d'états totales et partielles d' $YVO_{4+x}$  et  $ScVO_{4+x}$ . La densité d'état des bandes de valence et de conduction pour les  $AVO_4$  ( $A=Y$  ;  $Sc$ ) est caractérisée par deux régions séparées par un gap direct. La densité d'états de ce matériau montre que les contributions des états p des atomes O sont dominantes dans la zone proche du maximum de la bande de valence (VB) avec une contribution des états p et d du Vanadium. La partie inférieure de la bande de Conduction est dominée par les états p et d du V avec une contribution des états d du Scandium pour  $ScVO_{4+x}$  et d de Y pour  $YVO_4$ . La bande de conduction est constituée essentiellement des états d du Sc et Y pour  $YVO_{4+x}$  et  $ScVO_{4+x}$  respectivement. L'apparitions des pics de  $O_i$  coïncide avec le niveau de Fermi et représente un mélange entre les états p de l'oxygène et (p, d) du V dans le haut de la bande de valence ainsi que les états d du Sc ou Y dans le bas de la bande de conduction.



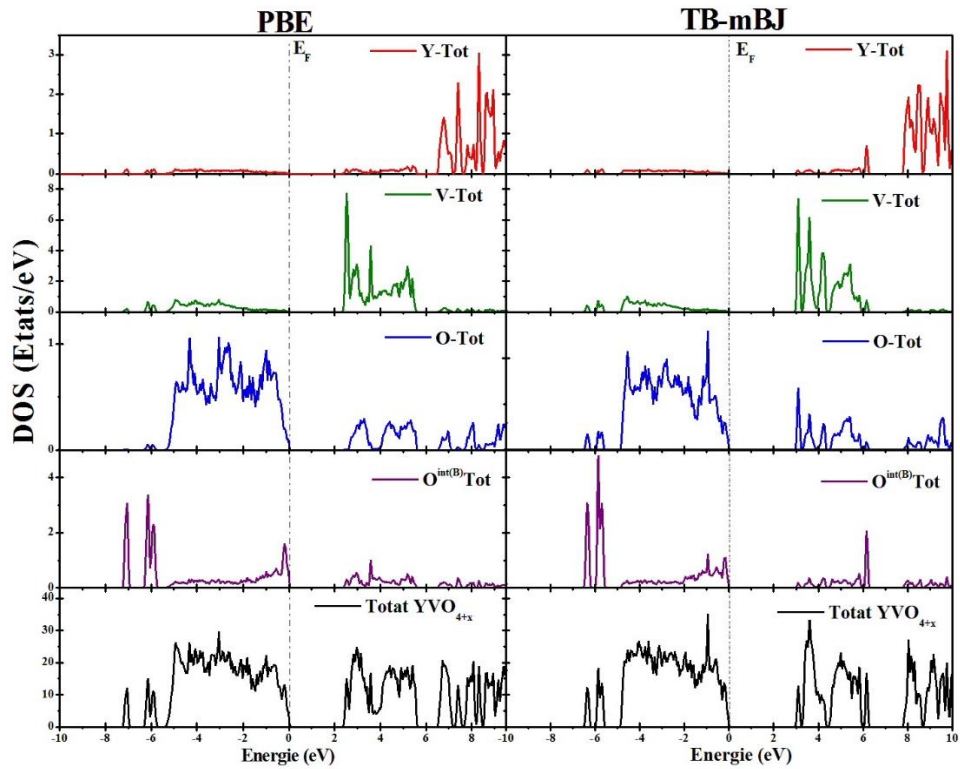


Figure IV.19 la densité d'états de la phase scheelite d' $YVO_{4+x}$  par les deux méthodes GGA-PBE et TB-MBJ

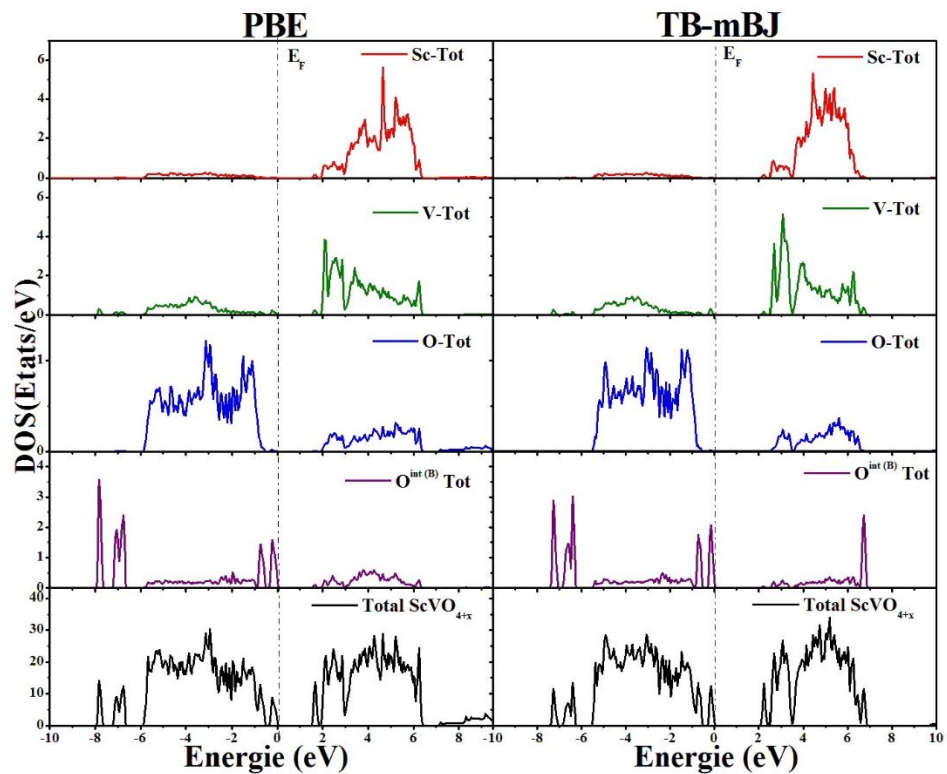


Figure IV.20 la densité d'états de la phase scheelite de  $ScVO_{4+x}$  par les deux méthodes GGA-PBE et TB-MBJ



En faisant une comparaison des densités d'états de  $\text{ScVO}_4$  et  $\text{YVO}_4$  calculés par les méthodes GGA-PBE et TB-mBJ, on remarque un chift rigide des populations atomiques de ces composés. Alors les DOS réalisés confirment que l'oxygène ajouté au site B contribue avec ses orbitales p dans la bande interdite pour réduire le gap à une valeur de 2.93eV pour  $\text{YVO}_{4+x}$  et 1.48 eV pour  $\text{ScVO}_{4+x}$ .

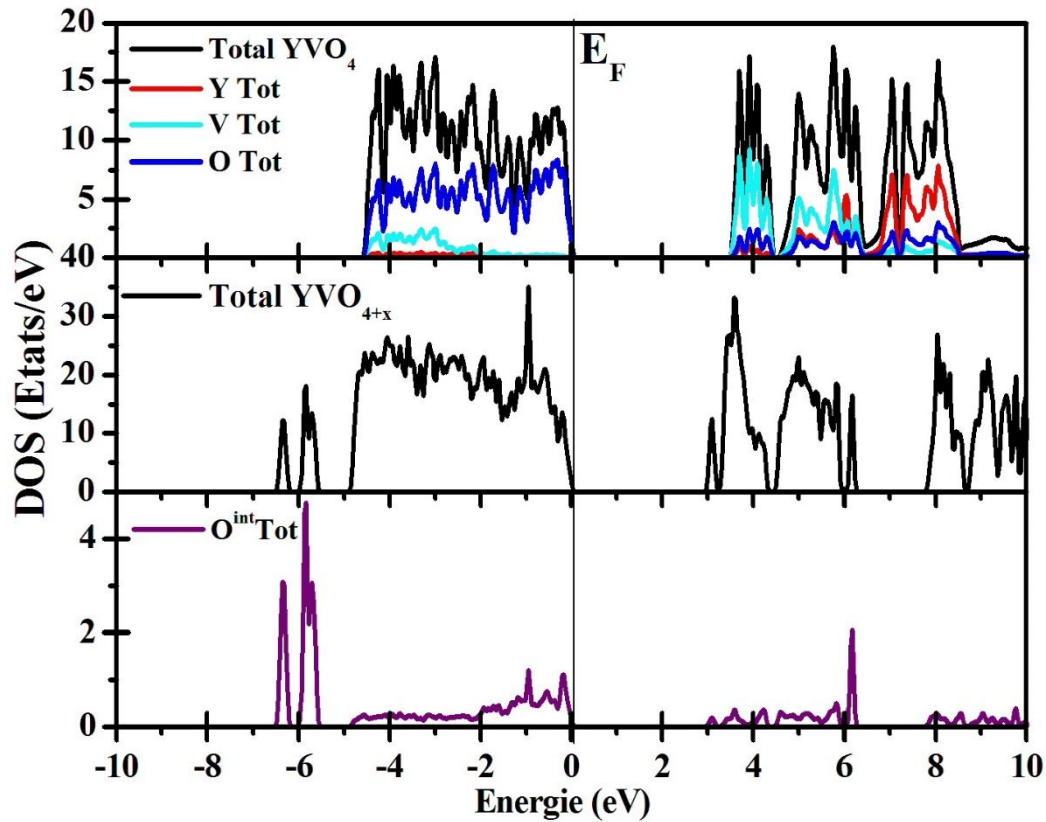


Figure IV.21 Comparaison de la densité d'état de  $\text{YVO}_4$  pur et avec défaut (point) par la méthode TB-mBJ

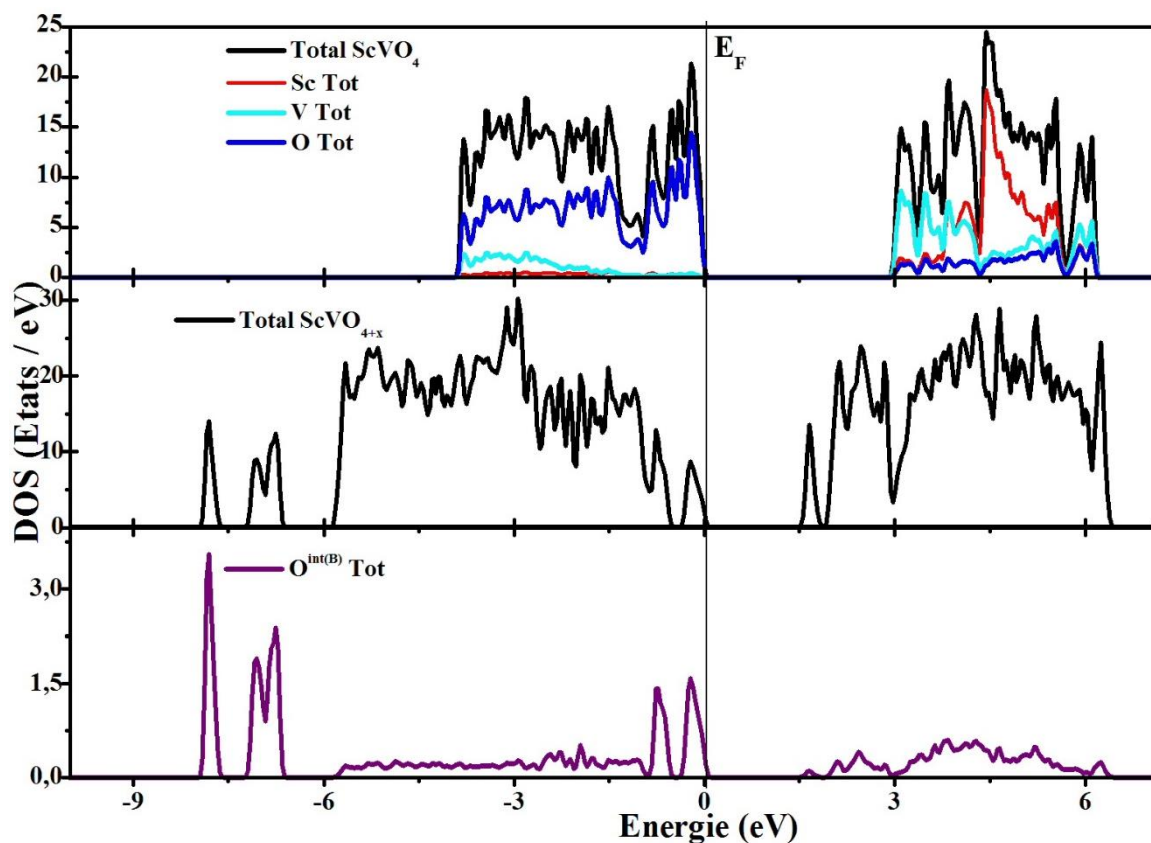


Figure IV.22 Comparaison de la densité d'état de  $\text{ScVO}_4$  pur et  $\text{ScVO}_4$  avec défaut (point) par la méthode TB-mBJ

### IV-9.3 Les propriétés optiques d' $\text{YVO}_{4+x}$ et $\text{ScVO}_{4+x}$

Les figures (IV.23-24) reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique d' $\text{YVO}_{4+x}$  et  $\text{ScVO}_{4+x}$ . Les pics  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont représentés à (3.82, 5.15, 5.64, 7.13) eV et (4.29, 5.94, 7.61, 21.12, 30.54) eV pour  $\text{YVO}_{4+x}$  et (3.10, 3.90, 6.42, 32.70) eV et (3.0, 4.38, 7.08, 21.41, 33.40) eV pour  $\text{ScVO}_{4+x}$ . Ces spectres ont décalé de l'ordre de 1eV ; c'est un red-shift en gardant la même allure pour les deux matériaux  $\text{YVO}_{4+x}$  et  $\text{ScVO}_{4+x}$ .

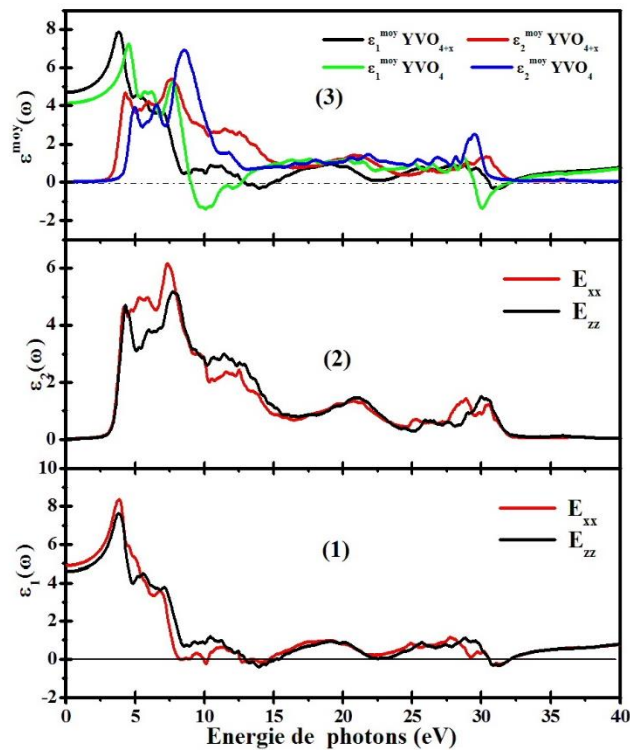


Figure IV-23 les parties réelles ( $\epsilon_1^{//}(\omega), \epsilon_1^{\perp}(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2^{//}(\omega), \epsilon_2^{\perp}(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe de phase scheelite de  $YVO_{4+x}$

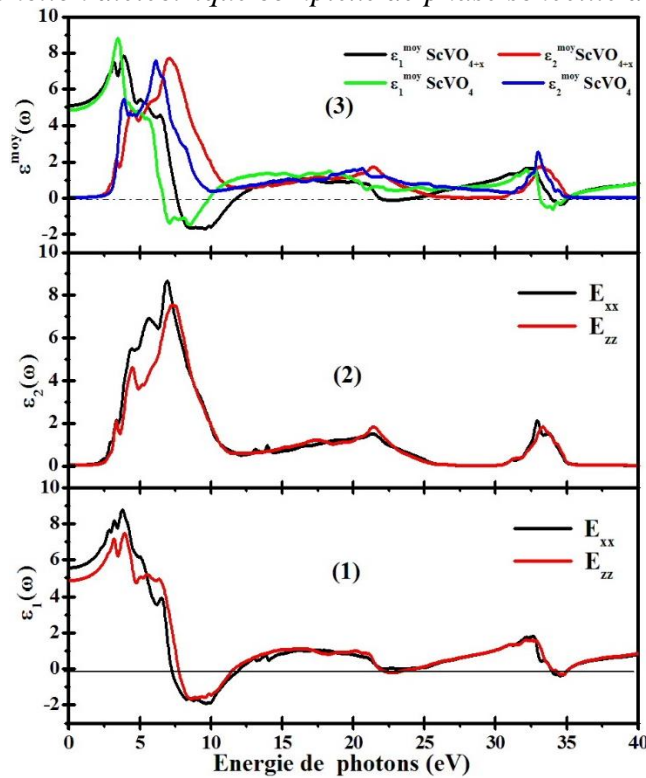
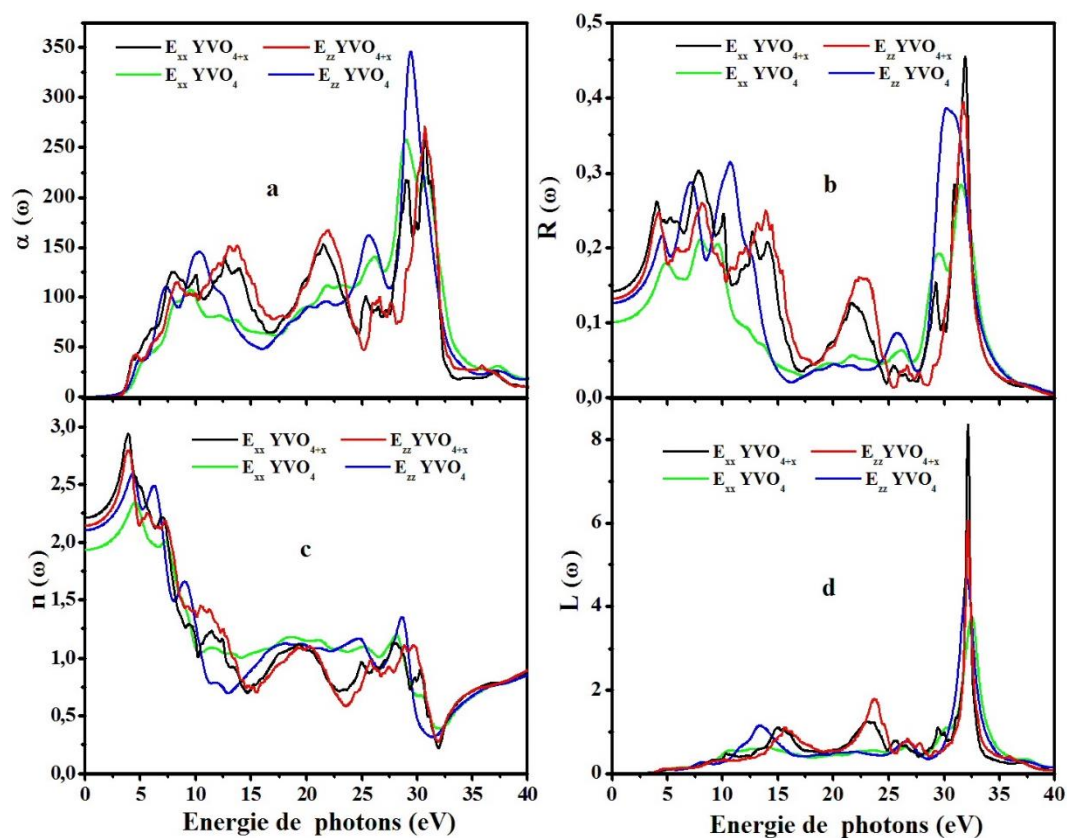


Figure IV-24 les parties réelles ( $\epsilon_1^{//}(\omega), \epsilon_1^{\perp}(\omega)$ ) et imaginaires ( $\epsilon_2^{//}(\omega), \epsilon_2^{\perp}(\omega)$ ) calculées de la fonction diélectrique complexe de phase scheelite de  $ScVO_{4+x}$

Les figures (IV.25-26) présentent une comparaison entre l'absorption  $\alpha(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et l'énergie de perte  $L(\omega)$  des systèmes purs et des systèmes avec défauts ( $\text{YVO}_4$  avec  $\text{YVO}_{4+x}$  et  $\text{ScVO}_4$  avec  $\text{ScVO}_{4+x}$ ). Les courbes ont gardé leurs formes originales et leurs allures sauf que les pics de tous les spectres ont décalé par un red-shift. Il apparait aussi de nouveaux pics d'oxygène situés au niveau du gap optique. Pour le  $\text{YVO}_{4+x}$  les pics des  $\text{O}_i$  dans le spectre d'absorption  $\alpha(\omega)$  sont placés à (7.97, 10.06) eV, dans le spectre réfraction  $n(\omega)$  sont placés à (3.94, 7.04) eV, dans le spectre de la réflectivité  $R(\omega)$  sont localisés à (4.01, 7.81)eV et dans le spectre d'énergie de perte  $L(\omega)$  sont localisés à (14.92, 23.34) eV. Pour  $\text{ScVO}_{4+x}$  les pics de  $\text{O}_i$  dans le spectre d'absorption  $\alpha(\omega)$  sont situés à (8.35, 9.49) eV, dans le spectre réfraction  $n(\omega)$  sont placés à (3.28, 3.77) eV, dans le spectre de la réflectivité  $R(\omega)$  sont situés à (3.19, 4.23) eV et dans le spectre d'énergie de perte  $L(\omega)$  sont situés à (12.08, 13.41) eV.



**Figure IV-25** L'absorption  $\alpha(\omega)$  l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$  d' $\text{YVO}_{4+x}$  dans la phase zircon.

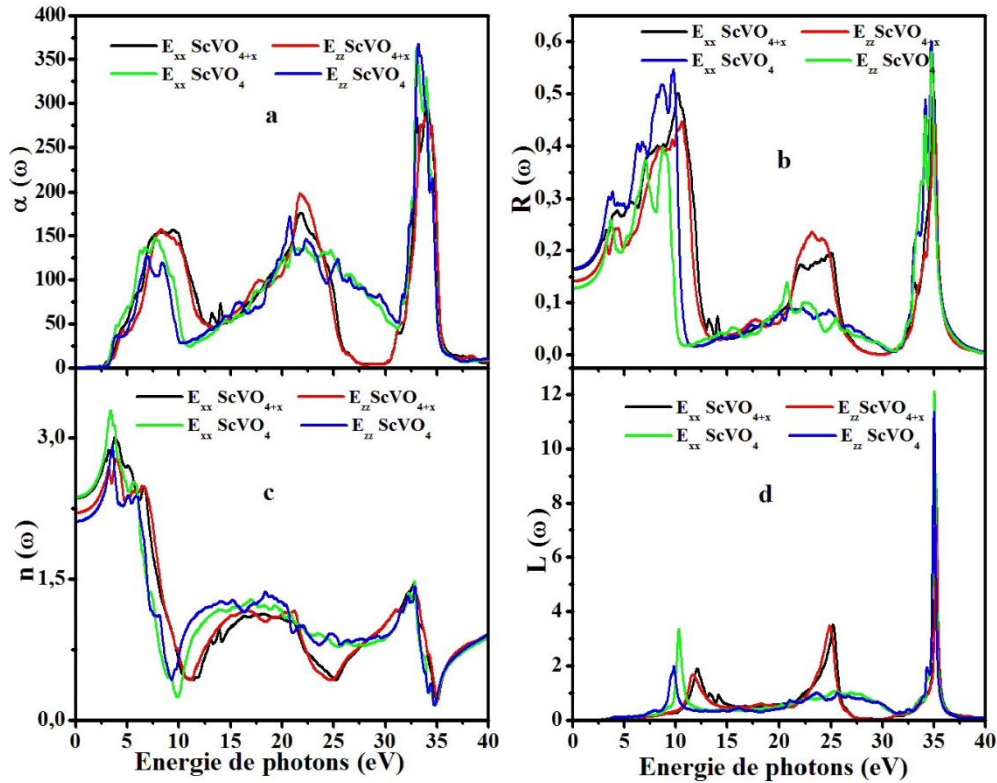
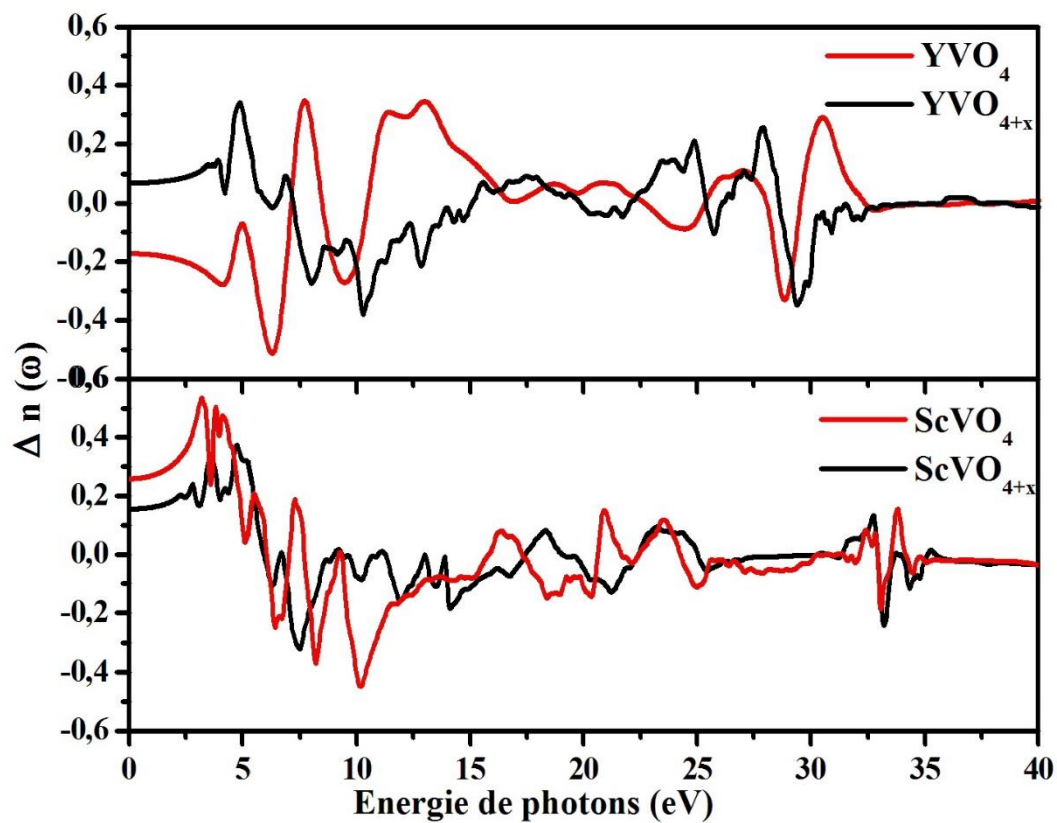


Figure IV-26 L'absorption  $\alpha(\omega)$  l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$  et la perte d'énergie  $L(\omega)$  de  $\text{ScVO}_{4+x}$  dans la phase zircon.

#### IV.9.4 la biréfringence d' $\text{YVO}_{4+x}$ et $\text{ScVO}_{4+x}$

La biréfringence de phase est définie comme la différence entre les constantes de propagation des deux états de « polarisation », elle est traditionnellement notée  $\Delta n$ . Elle peut s'exprimer en fonction des indices effectifs  $n_1$  et  $n_2$ , vus par les champs électriques respectifs des deux états de polarisation : ordinaire et extraordinaire. La figure IV-27 illustre le changement de la biréfringence causé par la présence de l'impureté. Les spectres de  $\text{YVO}_{4+x}$  et  $\text{ScVO}_{4+x}$  présentent une forte anisotropie de 0eV à 33.5eV et de 0 eV à 36.04 eV respectivement pour les deux structures.  $\text{YVO}_4$  est dit uniaxe négatif optiquement ( $\Delta n = -0.165$ ) « le rayon extraordinaire est plus rapide que le rayon ordinaire » maintenant avec le défaut interstitiel  $\text{YVO}_{4+x}$  est redevenu uniaxe positif optiquement ( $\Delta n = 0.069$ ) c.à d. le rayon produit par refraction ordinaire est devenu plus rapide que le rayon produit par refraction extraordinaire.  $\text{ScVO}_4$  est un uniaxe positif optiquement ( $\Delta n = 0.258$ ) mais avec la présence de  $\text{O}_i$  dans le site B sa biréfringence est devenue ( $\Delta n = 0.156$ ).



La figure IV-27 : comparaison de la biréfringence des deux composés pure  $\text{YVO}_4$   $\text{ScVO}_4$  dans la phase scheelite avec  $\text{YVO}_{4+x}$   $\text{ScVO}_{4+x}$

## Références bibliographiques

- [1] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 157 (2004) 57.
- [2] G. Faverjon, *Thermodynamique Cours, Méthodes, Exercices résolus*, Bréal 2003.
- [3] C. Lhuillier, J. Rous, *Introduction à la thermodynamique*, Dunod 1994.
- [4] J.L. Battaglia, A. Kusiak, J.R. Puiggali, *Introduction aux transferts thermiques*, Dunod 2010.
- [5] D.V. Schroeder. *An introduction to thermal physics*, Addison-Wesley 1999.
- [6] D.Errandonea, M. Somayazulu, D. Hausermann, *Phys. Sta. Sol. B* 1 (2002) 231.
- [7] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F.J. Manjon, A. Segura, Ch.Ferrer-Roca, R.S. Kumar, *Phys Rev B* 73 (2006) 224103.
- [8] L.P. Li, Y.G. Su, G.S. Li, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 054105.
- [9] D. Errandonea, *Europhys. Lett.* 77 (2007) 56001.
- [10] V. Panchal, N. Garg, A.K. Chauhan, B. Sangeeta, S. M. Sharma, *Sol. St. Com.* 130 (2004) 203.
- [11] J. Perrin, D. Vielzeuf, A. Ricolleau, H. Dallaporta, S. Valton, N. Floquet, *American Mineralogist*, 100 (2015) 674.
- [12] Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, E. Deligoz, U. Bayhan, *J. Mater. Sci. Technol.*, 28 (2012), 155.
- [13] A. P. A. Marques, F. V. Motta, E. R. Leite, P. S. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, D. M. A. de Melo, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2346.
- [14] A. T. Petit, P. L. Dulong, 10 (1819) 395.
- [15] C. Kittel, *Physique de l'état solide : Cours et problèmes*, Dunod, Paris, 2007.
- [16] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [17] M. Bolla, E. Leforestier, M. Muller, V. Puyssesfur, *Structure des biomatériaux. Encyclopédie Médico-Chirurgicale (Elsevier : Paris), Odontologie*, A 10 (1997) 23.
- [18] J. Philibert, A. Vignes, Y. bréchet, P. Combrade, *Métallurgie — Du minerai au matériau*, 2<sup>e</sup> éd., Dunod, 2002.
- [19] JP. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Traité des matériaux - Introduction à la science des matériaux*. 3<sup>ème</sup> édition. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2002.
- [20] R. Van Noort, *Introduction to dental materials*. Second edition. Hong Kong. Ed. Mosby, 2002.
- [21] V.M. Longo, E. Orhan, L.S. Cavalcante, S.L. Porto, J.W.M. Espinosa, J.A. Varela, E. Longo, *Chem. Phys.* 334 (2007) 180.



- [22] V.M. Longo, A.T. de Figueiredo, A.B. Campos, J.W. Espinosa, A.C. Hernandez, C.A. Taft, J.R. Sambrano, J.A. Varela, E. Longo, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 8920.
- [23] X. Guo, Q. Zhang, T. Liu, M. Song, J. Yin, H. Zhang, X. Wang., Nucl. Instrum. Meth. B 267 (2009) 1093.
- [24] F. Gao, H.Y. Xiao, Y.G. Zhou, R. Devanathan, S.Y. Hu, Y.L. Li, X. Sun, M.A. Khaleel, Comp. Mater. Sci. 54 (2012) 170.
- [25] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, Rev. Mod. Phys. 86 (2014) 253.
- [26] D. Steiauf, J.L. Lyons, A. Janotti, C.G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. Mater. 2 (2014) 096101



### *Conclusion*

Ce travail présente une étude de la transition de phase, des propriétés structurales, mécaniques, optoélectroniques, thermiques des composés purs  $AVO_4$  ( $A=Y, Sc$ ) et avec défaut ponctuelle interstitielle, en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Cependant, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) est utilisée.

Pour déterminer le potentiel d'échange corrélation, nous avons considéré l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et l'approximation du Potentiel de Becke et Johnson modifié (TB-mBJ).

En décrivant l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  à travers l'ajustement avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan, nous avons trouvé un bon accord entre les valeurs des paramètres de maille optimisés et celles de l'expérimental.

L'étude de l'évolution de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la pression hydrostatique a révélé que les orthovanadates  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  subissent une transition de phase structurale de la phase zircon vers la phase scheelite à des pressions 5.92 GPa et 5.75 GPa, respectivement.

Les paramètres élastiques macroscopiques des matériaux  $YVO_4$  et  $ScVO_4$  dans la phase Zircon sont déduits par les formules de Voigt, Reuss et Hill en utilisant les constantes élastiques calculées. Les composés  $AVO_4$  ( $A=Y, Sc$ ) représentent des matériaux mécaniquement stables et leurs rapports  $B/G$  indiquent également leur caractère ductile. Le coefficient de Poisson calculé est supérieur à 0.33, reflète la nature métallique de la liaison chimique.

L'anisotropie élastique est examinée en fonction des trois indices différents ; selon la compression  $A_{comp}$ , le cisaillement  $A_{cisail}$  et l'anisotropie universelle  $A^u$ . D'après les valeurs calculées ; l'effet du cisaillement est largement dominant. Les valeurs de l'indice  $A^u$  sont significatives pour les deux orthovanadates  $YVO_4$  et  $ScVO_4$ .

Les structures de bandes d'énergie calculées pour les deux matériaux dans leurs différentes phases présentent un large gap direct. Les résultats obtenus par l'approche TB-mBJ proposent une amélioration dans la largeur des gaps relativement à celles calculés par l'autre approche GGA-PBE.

En ce qui concerne les propriétés optiques, nous avons constaté qu'il existe une influence considérable selon la direction de la polarisation ordinaire ou extraordinaire (surface d'onde sphérique pour le rayon ordinaire, elliptique pour l'extraordinaire). L'apparition des pics dans la région des basses énergies dans  $AVO_4$  ( $A=Y, Sc$ ) favorise leurs applications dans les capteurs en optoélectronique, dans les diodes émettrices de lumière et dans la fabrication de composants optiques pouvant contrôler l'état de polarisation de la lumière.

L'étude approfondie de la biréfringence  $\Delta n_0$  en utilisant le potentiel d'échange corrélation TB-mBJ a été établie. Les valeurs calculées pour  $\Delta n_0$  sont de l'ordre de 0.255 et  $-0.165$  dans la phase scheelite et de  $-0.195$  et  $0.010$  dans la phase zircon pour  $ScVO_4$  et  $YVO_4$ , respectivement. Ces derniers ont une biréfringence appréciable. Cet effet est largement utilisé notamment dans le domaine des télécommunications optiques pour moduler l'intensité ou la phase d'un faisceau lumineux. Il permet entre autres le multiplexage et la commutation (interrupteur) à haut débit (plusieurs Gbits/s) compte tenu des temps de réponse très courts (sub picoseconde) des propriétés électrooptiques à l'excitation extérieure.

Pour les propriétés thermiques, nous avons appliqué le modèle quasi-harmonique de Debye. Nous avons déterminé la nature de variation de la capacité calorifique  $C_v$ , la capacité thermique  $C_p$ , la dilatation thermique  $\alpha$ , la température de Debye  $\theta_D$ , les modules de compressibilités  $B_s$  (adiabatique),  $B_T$  (isotherme) et le rapport  $V/V_0$  en fonction de différentes températures de 0 à 1600K à plusieurs pressions dans la plage 0 à 12 GPa des deux phases étudiées.

Finalement nous avons ajouté un atome d'oxygène qui peut provoquer une réduction significative de l'énergie de gap dans un site interstitiel nommé de A à F dans la phase scheelite des deux composés. A travers le calcul de l'enthalpie de formation pour déterminer le site favorable pour une telle impureté interstitielle, cependant le site B est retenu comme le site le plus stable énergétiquement pour les deux matériaux dans leur phase scheelite. L'étude des propriétés électroniques et optiques d' $YVO_{4+x}$  et  $ScVO_{4+x}$  a montré l'apparition des nouveaux états autour du niveau de Fermi qui sont dus essentiellement aux niveaux p de l'oxygène  $O_i$ . Nous constatons également un red-shift rigide vers les plus basses fréquences de l'absorption  $\alpha(\omega)$ , d'indice de réfraction  $n(\omega)$ , de la réflectivité  $R(\omega)$ , d'énergie de perte  $L(\omega)$  et de la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$ .

## Conclusion

---

L'anisotropie optique calculée est importante pour les composés  $YVO_{4+x}$  et  $ScVO_{4+x}$  dans la phase scheelite. Les deux matériaux avec le défaut ponctuel présentent un gap réduit et un léger changement des propriétés optiques.