

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
& DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILALLI LIABES SIDI BEL-ABBES

Faculté Des Sciences Exactes

Département Matériaux Et Développement Durable

Laboratoire d'études des matériaux et instrumentations optiques
(LEMIO)



THESE DE DOCTORAT

Présenté par : **BENZINEB Meroua**

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE Doctorat

Domaine : Science De La Matière

Filière : Physique

Spécialité: **Simulation Physique des matériaux**

Intitulé du sujet

**Etude des propriétés structurales, thermodynamiques, électroniques
et optiques des matériaux de type ABO**

Devant le jury composé de :

- | | | | | |
|---|---------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------|
| • | YAKOUBI Abdelkader | Professeur | Président | UDL, SBA |
| • | KHACHAI Houari | Professeur | Directeur de thèse | UDL, SBA |
| • | CHAHED Abbas | Professeur | Examineur | UDL, SBA |
| • | HARMEL Meriem | MCA | Examineur | USTO |

Année universitaire : 2020-2021

DÉDICACE

Je dédie ce travail :

*A ma mère et mon père qui m'ont toujours soutenue
durant mes longues années d'études qui se sont étalées du
primaire à l'université en passant par le
collège et le lycée.*

A mes sœurs : Sarah , Hadjer et sa fille Besma

A mon frère : Sid Ahmed et son épouse Sarah et son fils

Mohamed Isshak

A toute ma famille

A mes chères copines

A ceux que j'aime

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord le Bon Dieu tout puissant qui m'a aidé à élaborer cette thèse.

*Après un cursus universitaire de dix ans J'ai eu le plaisir d'être encadré par **Mr. KHACHAI Houari** Que je lui adresse mes vifs remerciements pour m'avoir constamment guidé tout le long de mon projet et pour les précieux Conseils qu'ils m'a donné, et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs.*

*Je tiens à remercier, le président de jury, **Mr. YAKOUBI Abdelkader**, et Les examinateurs, **Mr. CHAHED Abbes** et **Melle. HARMEL Meriem**, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.*

*Par la même occasion, je tiens à remercier **Mme chiker fafa** pour sa gentillesse et sa serviabilité et Merci aussi à tous mes professeurs qui se sont succédé durant ma formation pour me prodiguer des renseignements qui me permettront de me lancer dans la vie active.*

*Je remercie mes amies qui m'ont aidée et conseillée dans ce travail, en particulier mes deux copines **Nadjet** et **Abir** .*

Liste des figures

Chapitre I :

- Figure I.1** : les cristaux de scheelite (CaWO_4) (a), le powellite (CaMoO_4) (b), wulfénite (PbMoO_4) (c) et le stolzite (PbWO_4) (d)..... 5
- Figure I.2** : **a**) Maille primitive de SrWO_4 . **b**) Géométrie de coordination locale de Sr^{2+} (axe S_4 est marqué, et l'effet d'une rotation de 90° autour de cet axe est évident). **c**) Vue de dessus (**b**)..... 8
- Figure I.3** : Vue schématique de la structure wolframite avec un détail de octaèdres.....9
- Figure I.4** : la structure cristalline zircon.....9
- Figure I.5** : le silicate de zirconium ZrSiO_4 (a) et Le dioxyde de zirconium ZrO_2 (b).....10
- Figure I.6** : Diagramme de Fukunaga-Yamaoka modifié pour les composés ABX_4 [22].....12
- Figure I.7** : Représentation graphique des différentes mailles de la structure cristalline du ternaire ZrGeO_4 . Les sphères bleues, jaunes et rouges représentent les atomes de zirconium Zr, germanium Ge et d'oxygène O, respectivement [39].....15

Chapitre II :

- Figure II.1** : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....37
- Figure II.2** : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.....39
- Figure II.3** : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....40
- Figure II.4** : L'organigramme du code WIEN2k.....49

Chapitre III :

- Figure III.1**: Maille élémentaire et conventionnelle de la structure de type scheelite (a) et de la structure de type zircon (b).....55
- Figure III.2**: Les enthalpies calculées en fonction de la pression dans les structures de phase zircon et scheelite pour SrMoO_456

Figure III.3: Variation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) du matériau SrMoO ₄ dans les phases zircon et scheelite.....	58
Figure III.4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume des deux structures des phases zircon et scheelite pour le SrMoO ₄	59
Figure III.5: La zone de Brillouin tétragonale centrée pour les structures scheelite (a) et zircon (b)..	61
Figure III.6-a: Bandes d'énergie électronique pour SrMoO ₄ dans la structure Scheelite le long des directions de haute symétrie.....	63
Figure III.6-b: Bandes d'énergie électroniques pour SrMoO ₄ dans la structure de zircon le long des directions de haute symétrie.....	64
Figure III.7: Densité d'état totale et partielle pour SrMoO ₄ dans la structure Scheelite.....	67
Figure III.8 : Densité d'état totale et partielle pour SrMoO ₄ dans la structure Zircon.....	68
Figure III.9: Partie réelle calculée de la fonction diélectrique (dans les directions ordinaires et extraordinaires de polarisation de la lumière) pour SrMoO ₄ dans les structures de phase Scheelite et Zircon.....	72
Figure III.10: Partie imaginaire calculée de la fonction diélectrique (dans les directions ordinaires et extraordinaires de polarisation de la lumière) pour SrMoO ₄ dans les structures de phase Scheelite et Zircon.....	74
Figure III.11: Indice de réfraction n(0) de SrMoO ₄ à la phase ambiante (Scheelite) et à basse pression (Zircon) dans les deux sens de polarisation de la lumière.....	77
Figure III.12 : Spectres de réflectivité de SrMoO ₄ à la phase ambiante (Scheelite) et à basse pression (Zircon) dans les deux sens de polarisation de la lumière (ordinaire et extraordinaire).....	79
Figure III.13: Variation du volume en fonction de la température à P = 0 GPa pour les deux phases zircon et scheelite du composé SrMoO ₄	82
Figure III.14: dilatation thermique calculée (α_v) en fonction de la température à P = 0 GPa pour les deux phases zircon et scheelite du composé SrMoO ₄	83

Figure III.15: Les capacités calorifiques spécifiques calculées [(a): C_p , et (b): C_v] en fonction de la température à $P = 0$ GPa pour les deux phases zircon et scheelite du composé $SrMoO_4$, comparées aux données expérimentales tirées de la Réf [15] (a).....

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quelques familles de structures ternaires ABO_4 [2-4].....6

Tableau I.2 : Données cristallographiques et coordonnées atomiques du composé de type scheelite $SrWO_4$7

Tableau III.1: Nos paramètres structuraux optimisés de $SrMoO_4$ dans les deux structures de phase scheelite et zircon comparés avec des données théoriques et expérimentales disponibles [3-5].....60

Tableau III.2: Les énergies aux différents points de haute symétrie k correspondants au maximum de la bande de valence (max BV) et au minimum de la bande de conduction (min BC) et les valeurs des gaps énergétiques évaluées avec le potentiel d'échange mBJ associé pour le composé $SrMoO_4$ dans les structures de phase scheelite et zircon.....65

Tableau III.3: La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ trouvée.....73

Tableau III.4: Nos indices de réfraction ($n(0)$) dans les deux directions dans les structures de phase scheelite et zircon pour le composé $SrMoO_4$, et la différence entre les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire (Δn) comparées à la théorie [45].....76

Table des matières

Introduction générale:	1
Références:.....	3
Chapitre I : Présentation des matériaux étudiés.....	4
I.1 Les oxydes ternaires ABO_4 :	5
I.2 Structure cristalline:	6
I.3 Effets de pression sur la structure ABO_4 :.....	10
I.4 Différentes applications technologiques:	16
Références:.....	18
Chapitre II : Théorie et méthode de calcul	34
II.1 Introduction:.....	27
II.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :	27
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :	29
II.2.2 Approximation de Hartree-Fock.....	29
II.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	31
II.2.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	31
II.2.2.2 Les équations de Kohn- Sham :	33
II.2.2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :	34
II.2.2.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :	38
II.3 Les méthodes de calcul:	40
II.3.1 Introduction :.....	40
II.3.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW):.....	40
II.3.3 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) :.....	41
II.3.4 Principe de la méthode LAPW :	44
II.3.5 Les rôles des énergies de linéarisation (E_i) :.....	45
II.3.6 Développement en orbitales locales :	46
a) La méthode LAPW+LO :	46
II.3.7 Le concept de la méthode FP-LAPW :	48
II.4 Le code WIEN2k :.....	49
II.4.1 Initialisation :	49
II.4.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :	50
II.4.3 Détermination des propriétés :	50
Références:.....	52

Chapitre III : Résultats et discussions	61
III.1 Détails de calcul :.....	55
III.2 Présentation de la structure étudiée:	56
III.3 Propriétés structurales :.....	57
III.3.1 Paramètres de maille et stabilité des phases :.....	57
III.4 Propriétés électroniques:.....	62
III.4.1 Structure de bande:.....	62
III.4.2 La densité d'états électronique :.....	66
III.5 Propriétés optiques:.....	70
III.5.1 Rappel théorique :.....	70
III.5.1.1 la fonction diélectrique	70
III.5.1.2 L'indice de réfraction :.....	71
III.5.1.3 Le coefficient de réflexion :.....	71
III.5.2 Résultats :.....	72
III.5.2.1 Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique :.....	72
III.5.2.2 L'indice de réfraction :.....	77
III.5.2.3 La réflectivité:.....	79
III.6 Propriétés thermodynamiques:	81
Références :.....	87
CONCLUSION	89

Introduction générale:

Un matériau est la matière remplissant une fonction. La plus élémentaire des classifications concerne donc la fonction, Quand un objet a pour fonction de transmettre des forces (comme un longeron de voiture ou les poutres constituant les charpentes), on qualifie les matériaux utilisés de matériaux de structure. Quand la fonction de l'objet est de transmettre ou de stocker de l'information (sous forme de transport de courant, de lumière, de chaleur), on parle de matériaux fonctionnels [1].

Dans l'ensemble des matériaux, les oxydes ternaires ABO_4 sont des matériaux scintillants technologiquement importants dans un cadre plus large, et ont une longue histoire d'application pratique depuis que $CaWO_4$ (la scheelite minérale) a été utilisée par Thomas A. Edison en 1896 pour détecter les rayons X [2]. En raison de leurs propriétés physiques et chimiques, ces composés présentent des applications diverses dans divers domaines, ils possèdent une luminescence attrayante et des propriétés structurales intéressantes. Ils ont des applications prometteuses pour les scintillateurs [3-4], matériaux hôtes laser [5], détecteurs cryogéniques de matière noire [6] ou catalyseurs hétérogènes [7] ...etc.

La compréhension des propriétés physique (électroniques, structurales...) des matériaux repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. En pratique, l'étude de ces propriétés est réalisée soit expérimentalement soit théoriquement en utilisant différentes approches de calculs de la mécanique quantique et de la physique du solide. La théorie quantique des solides a pour objet d'étudier leurs propriétés physiques à partir de leurs constituants microscopiques et par leurs structures et des interactions entre particules qui les composent. L'élaboration de cette dernière permettent non seulement de mieux comprendre les propriétés de ces composés mais de les prédire.

L'outil informatique et des procédures de calcul numérique sont aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique. Parmi les nouvelles techniques de calcul, celle des méthodes ab-initio qui sont un outil de base pour le calcul des propriétés physico-chimiques des systèmes plus complexes.

Dans le présent travail, une étude théorique de type Ab initio de composé $SrMoO_4$ dans des différentes phases à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est proposée, nous utilisons la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).

Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés physico-chimiques. Sa particularité est qu'elle ne fait intervenir aucune donnée ajustable expérimentalement dans les calculs et ne considère que les paramètres fondamentaux des matériaux étudiés (exemples: les positions atomiques, le numéro atomique...etc.) [8,9].

Nous utilisons le code WIEN2K dont lequel la méthode FP-LAPW est implémentée. Le nombre d'utilisateurs de ce code ne cesse d'augmenter grâce aux différentes approximations quantiques qui sont introduites au fur et à mesure dans le code. Il passe cependant de la version 0.1 (l'an 2000) à la version 21.1 (avril 2021).

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons une introduction générale sur les oxydes ternaires ABO_4 et leurs propriétés.
- Le second chapitre constitue le cadre théorique avec lequel ce travail a été effectué. Nous présenterons les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi ceux de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).
- Enfin, nous exposons dans le troisième chapitre notre travail de recherche en discutant les résultats trouvés concernant les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques.

Et nous terminerons par une conclusion générale.

Références:

- [1] BRÉCHET, Y. (2013). La science des matériaux: du matériau de rencontre au matériau sur mesure. Extraits de la leçon inaugurale prononcée le 13 janvier 2013. La lettre du Collège de France, (36), 7.
- [2] Mikhailik, V. B., Kraus, H., Henry, S., & Tolhurst, A. J. B. (2007). Scintillation studies of CaWO_4 in the millikelvin temperature range. *Physical Review B*, 75(18), 184308.
- [3] Annenkov, A. A., Korzhik, M. V., & Lecoq, P. (2002). Lead tungstate scintillation material. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 490(1-2), 30-50.
- [4] Kobayashi, M., Ishii, M., Usuki, Y., & Yahagi, H. (1993). Scintillation characteristics of PbWO_4 single crystals at room temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 333(2-3), 429-433.
- [5] Faure, N., Borel, C., Couchaud, M., Basset, G., Templier, R., & Wyon, C. (1996). Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO_4 and $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$. *Applied Physics B*, 63(6), 593-598.
- [6] Rahimi-Nasrabadi, M. (2017). Strontium molybdate nanostructures: synthesis of different shapes through a new approach and its photocatalyst application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(2), 2200-2205.
- [7] Paski, E. F., & Blades, M. W. (1988). Analysis of inorganic powders by time-wavelength resolved luminescence spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 60(11), 1224-1230.
- [8] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [9] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.

Chapitre I : Présentation des matériaux étudiés

I.1 Les oxydes ternaires ABO_4 :

Dans l'ensemble des matériaux, les oxydes ternaires ABO_4 sont des minéraux accessoires communs dans divers types de roches du manteau supérieur de la Terre, et ont également été trouvés dans les débris d'impact de météorite, ils ont une majeure importance technologique grâce aux propriétés qu'ils possèdent. Les orthomolybdates ($AMoO_4$) et les orthotungstates (AWO_4) ($A = Ba, Ca, Sr, Pb, Cd \dots$) sont des minéraux éminents de cette famille, les noms minéraux associés à ces matériaux sont le powellite ($CaMoO_4$), scheelite ($CaWO_4$), wulfénite ($PbMoO_4$) et stolzite ($PbWO_4$).

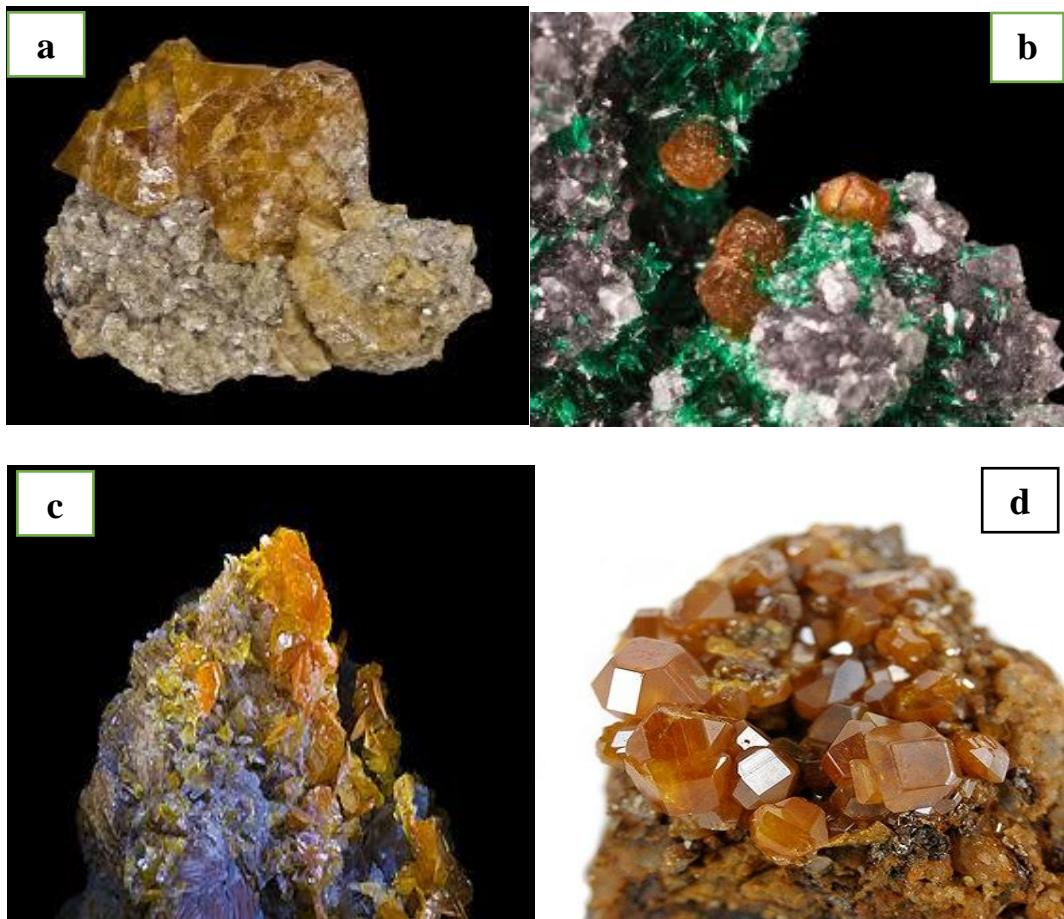


Figure I. 1 : les cristaux de scheelite ($CaWO_4$) (a), le powellite ($CaMoO_4$) (b), wulfénite ($PbMoO_4$) (c) et le stolzite ($PbWO_4$) (d). [1-4]

I.2 Structure cristalline:

Les composés ABO_4 se cristallisent selon différents types de structure en fonction de la taille et de la charge des cations. La plupart des molybdates et des tungstates de cations divalents se cristallisent soit dans la structure de type scheelite, soit dans la structure de type wolframite ou dans des structures apparentées comme le zircon (Groupe spatiale: $I41/amd, Z = 4$), pseudoschéelite (Groupe spatiale: $Pnma, Z = 4$), M-fergusonite (Groupe spatiale : $I2/a, Z = 4$).

Les Orthotungstates (AWO_4) et les Orthomolybdates ($AMoO_4$) de cations plus gros ($r > 0,99 \text{ \AA}$, $A = Ca, Ba, Sr, Pb$ ou Eu) se cristallisent dans la structure scheelite, par contre, les tungstates (AWO_4) et les molybdates ($AMoO_4$) de cations plus petits ($r < 0,99 \text{ \AA}$; $A = Mg, Fe, Mn, Ni, Co, Zn$), se cristallisent dans la structure dite wolframite. Les composés de Cd ont une position particulière: le $CdWO_4$ se cristallise dans le type wolframite et le $CdMoO_4$ dans le type scheelite[5]. Le tableau I.1 Présente quelques exemples des familles de structure ABO_4 , les valeurs entre crochets représentent le nombre de coordination des cations en sites A et B.

Structure minéral	Prototype	Exemples de structures ternaires
Wolframite	$Mg^{[6]}W^{[4+2]}O_4$	$CdWO_4, FeMoO_4, CoMoO_4, NiMoO_4$
Sheelite	$Ca^{[8]}W^{[4]}O_4$	$CdMoO_4, CaMoO_4, BiVO_4$
Zircon	$Zr^{[8]}Si^{[4]}O_4$	$YVO_4, YPO_4, YAsO_4$
Monasite	$La^{[8]}P^{[4]}O_4$	$ThPO_4, CePO_4, SrCrO_4, CeAsO_4$
Fergusonite	$Y^{[8]}Nb^{[4+2]}O_4$	$LaNbO_4, HgWO_4$

Tableau I.1. Quelques familles de structures ternaires ABO_4 [6-8].

La Scheelite est le nom du minéral utilisé pour Décrire la famille de tous les minéraux isostructural à CaWO_4 , ce dernier est le premier composé de cette classe qui a été découvert en 1821 par le chimiste Carl Wilhelm Scheele [9]. Cette structure est caractérisée par le groupe d'espace tétragonales $I41/a$ ($n^\circ 88$). Les atomes B sont entourés de quatre atomes O dans une configuration de symétrie approximativement tétraédrique $[\text{BO}_4]$, et les atomes A sont entourés de huit atomes O dans une symétrie approximativement octaédrique $[\text{AO}_8]$ (figure I.2). Prenons un exemple pour SrWO_4 qui a une structure quadratique isomorphe de celle de CaWO_4 et deux unités formulaires par maille primitive dans les conditions normales à température ambiante. Les coordonnées atomiques fractionnaires dans la cellule primitive utilisées pour la structure de SrWO_4 sont celles de CaWO_4 avec Ca (0, 0,25, 0,625), W (0, 0,25, 0,125), O (0,15, 0,009, 0,211). Les paramètres de maille de SrWO_4 sont : $a = b = 5,4168 \text{ \AA}$ et $c = 11,951 \text{ \AA}$ [10,11].

Les données cristallographiques plus détaillées de la structure du tungstate de strontium sont présentées dans le tableau I. Ces données sont basées sur un affinement de Rietveld de microcristaux de SrWO_4 obtenus par la méthode d'injection d'ions dans une solution aqueuse chaude (90°C) [12].

	Atomes	Positions de Wyckoff	Site	x	y	z	Paramètre de mailles	Volume de la cellule élémentaire
SrWO_4	Strontium	4b	-4	0	0,25	0,625	$a = b = 5,4226 \text{ \AA}$	$350,54 \text{ \AA}^3$
	Tungstène	4a	-4	0	0,25	0,125		
	Oxygène	16f	1	0,2745	0,0984	0,0484	$c = 11,9214 \text{ \AA}$	

Tableau I.2. Données cristallographiques et coordonnées atomiques du composé de type scheelite SrWO_4 .

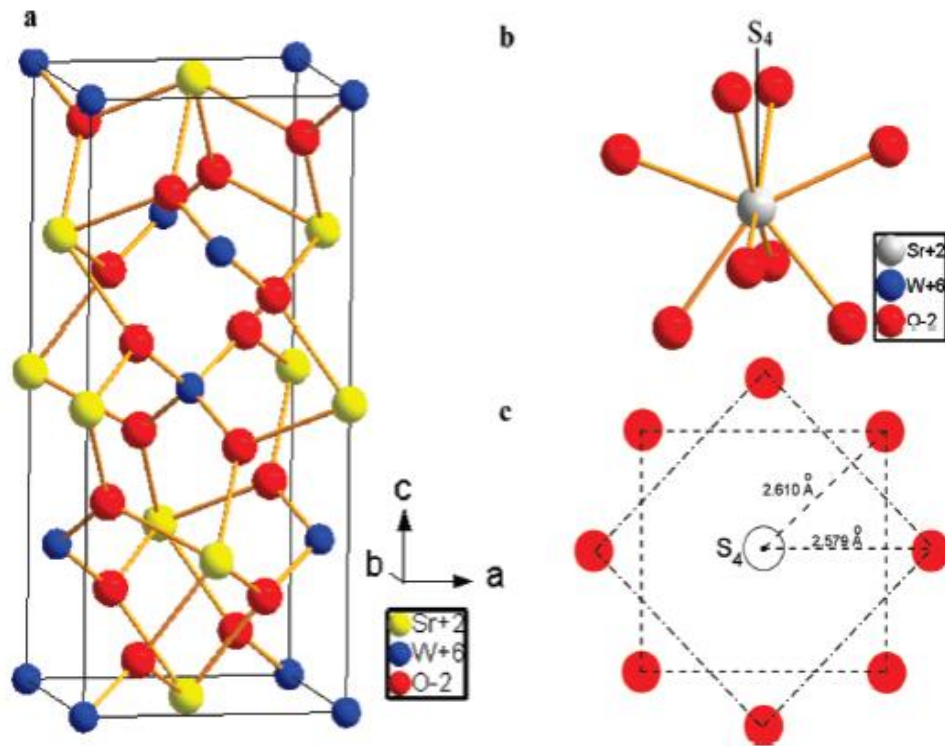


Figure I.2: a) Maille primitive de SrWO₄. b) Géométrie de coordination locale de Sr²⁺ (axe S₄ est marqué, et l'effet d'une rotation de 90° autour de cet axe est évident). c) Vue de dessus (b) [13]

Comme le montre la figure I.2, SrWO₄ se cristallise selon une structure scheelite (groupe d'espace n°88, Z = 4) constituée de groupements tétraédriques [WO₄] et de polyèdres [SrO₈]. Selon l'axe a, les unités de [WO₄] sont directement alignées, tandis que selon l'axe c, les polyèdres [SrO₈] sont intercalés entre deux tétraèdres [WO₄].

Passons à la structure de wolframite qui appartient au groupe spatial monoclinique : (P2/c Z = 2(n° 13)) [11]. Dans cette structure, les cations A et B ont une coordination octaédrique de l'oxygène et chaque octaèdre partage deux coins avec ses voisins [14] (figure I.3).

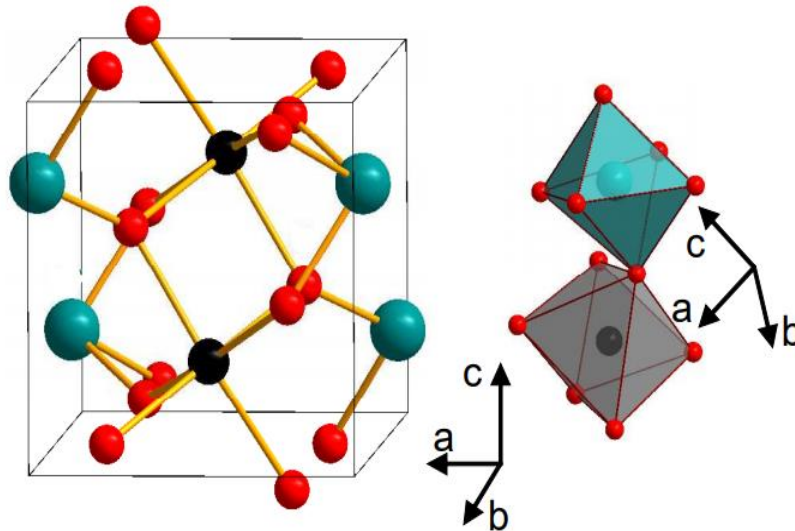


Figure I.3 : Vue schématique de la structure wolframite avec un détail de octaèdres [15]

La figure I.4 présente La structure zircon qui a une structure tétragonale centrée avec un groupe spatial noté $I41/amd$ (N°.141). Dans cette structure, chaque atome A est lié à huit atomes d'oxygènes, tandis que chaque atome B est lié à quatre atomes d'oxygène, et de sorte que chaque atome de O est lié à deux atomes de A et un des atomes de B[16].

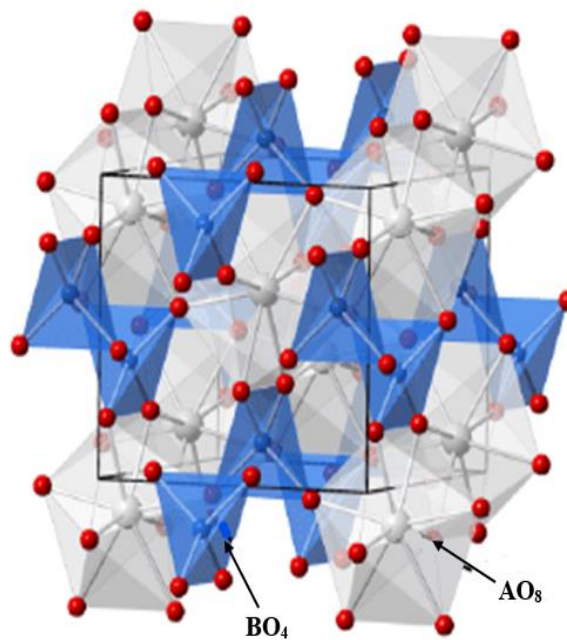


Figure I.4 : la structure cristalline zircon[17]

La plupart des gens confondent le zircon et la zircone; ces deux derniers sont deux matériaux très différents chimiquement, optiquement et structuralement, ils ne partagent aucune similitude. Le zircon est une composition de silicate de zirconium $ZrSiO_4$ (figure I.5(a)), alors que la zircone cubique (ZC) est la forme cristalline cubique du dioxyde de zirconium ZrO_2 (figure I.5(b)).

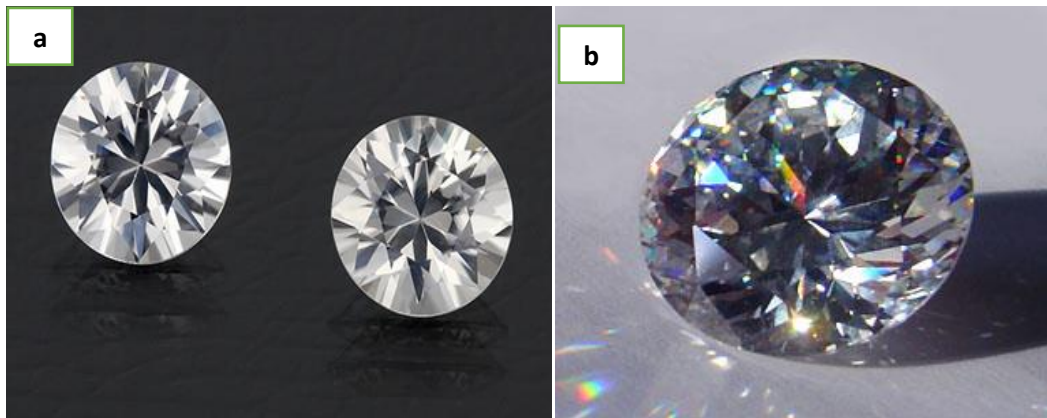


Figure I.5 : le silicate de zirconium $ZrSiO_4$ (a) et Le dioxyde de zirconium ZrO_2 (b) [18,19]

I.3 Effets de pression sur la structure ABO_4 :

Une quantité importante de travaux de recherche sur le comportement à haute pression des composés ABO_4 a été réalisé. La plupart d'entre eux subissent des transitions structurales lors de l'application de pression externe et ce corpus constitue un solide arrière-plan pour comprendre les principales propriétés physiques de ces matériaux.

L'observation des transitions de phase sous pression dans les composés ABO_4 remonte au début des années 1960. Young et Schwartz ont constaté que de nombreux tungstates et molybdates avec la structure de wolframite se transforment en une phase inconnue d'environ 6GPa et 900°C [20].

De plus, dans les années 1970, Muller et al ont observé que $CdCrO_4$ avec la structure monoclinique (C2/m) aux conditions ambiantes se transforme en structure scheelite à 4 GPa et 200°C [21]. En ce qui concerne les molybdates et tungstates à structure scheelite, les premières études de pression ont également été menées dans les années 1970, Dans ces études, Nicol et Durana [22,23] ont rapporté les spectres Raman vibrationnels pour $CaMoO_4$, $CaWO_4$ et $SrWO_4$ à des pressions aussi élevées que 4 GPa pour la phase scheelite tétragonale [24] et pour une phase

(haute pression) Inconnue auparavant. Sur la base des changements trouvés dans les spectres Raman, ils ont postulé que les phases de haute pression avaient une structure de type wolframite monoclinique (groupe spatial: $P2/c$, $n^\circ 14$, $Z=2$) [25]. Mais après ces résultats, sleight (1972) [22] a traité le CaMoO_4 et CaWO_4 pendant 2h à 1000 °C et sous une pression de 6.5 Gpa, et après refroidissement, il a trouvé que les deux composés conservent leur type de structure d'origine. Donc il semble probable que certaines scheelites se transforment en structure wolframite à haute pression mais apparemment, ils reviennent facilement à la structure scheelite lorsque la pression est relâchée. Une étude plus approfondie devrait être effectuée pour confirmer ces résultats.

Dans des études contemporaines, l'existence de phases haute pression (HP) et haute température (HT) dans le BaWO_4 et le PbWO_4 a été découverte [26,27]. Ces phases ont été trempées des conditions HP-HT aux conditions ambiantes et les produits métastables ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. La structure cristallographique de ces phases HP-HT a été résolue par Kawada et al. [28] et Richter et al. [29], correspondant à une structure monoclinique (groupe spatial : $P21/n$, $n^\circ 14$, $Z = 8$) nommée $\text{BaWO}_4\text{-II}$.

À la fin des années 1970, Fukunaga et Yamaoka ont tenté de donner une explication systématique des transitions de phase induites par la pression dans les composés ABO_4 [30]. Dans leur étude, ils ont classé tous ces types de composés dans un diagramme de phase bidimensionnel $K = f(t)$ (figure I. 6), sur la base des rapports des rayons ioniques :

$$k = \frac{r_A}{r_B} \dots \dots \dots (1)$$

$$t = \frac{r_A + r_B}{2r_X} \dots \dots \dots (2)$$

Avec r_A , r_B et r_X les rayons ioniques des cations A et B et de l'anion X(O), respectivement.

Le diagramme de Fukunaga et Yamaoka (FY) est basé sur les hypothèses suivantes [31] :

- 1) Des similitudes entre les composés ABO_4 et les composés AO_2 .
- 2) La coordination supérieure du cation A par rapport au cation B.
- 3) Des changements structuraux possibles sans augmentation de la coordination des cations.

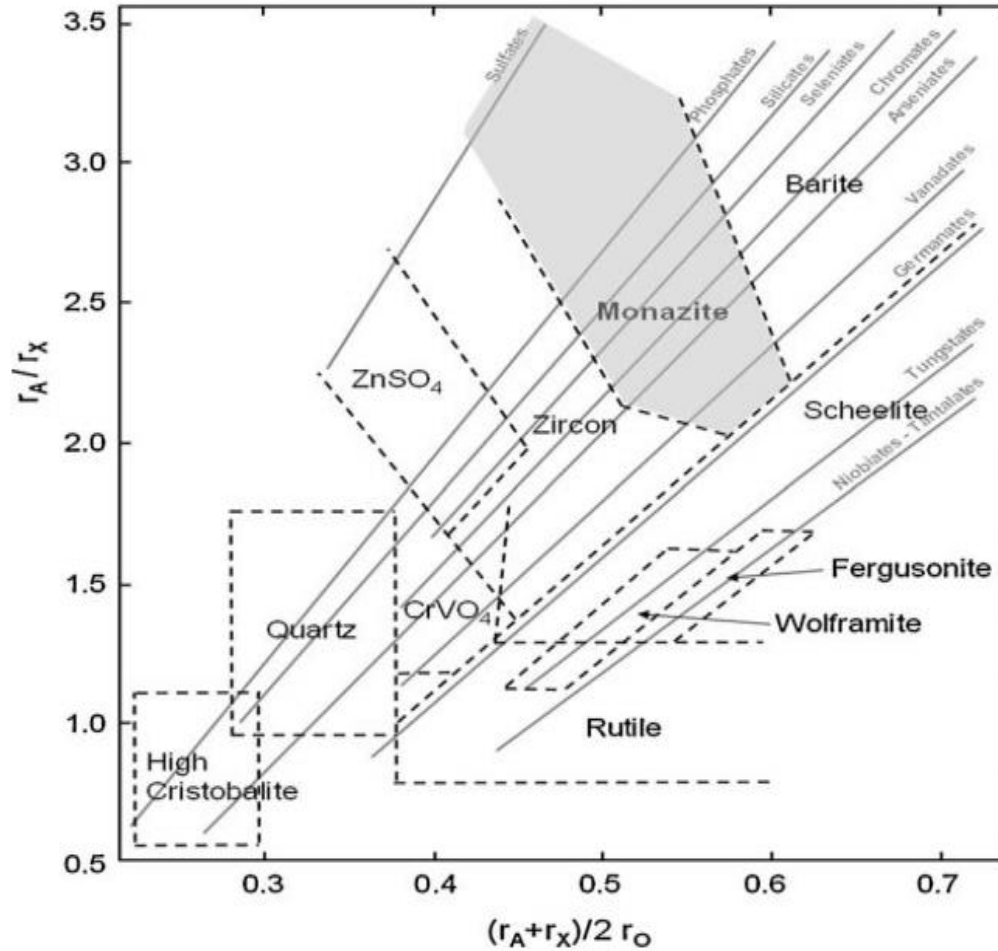


Figure I.6 : Diagramme de Fukunaga-Yamaoka modifié pour les composés ABO_4 [30].

Les études de Fukunaga et Yamaoka ont montré que la scheelite était une forme à haute pression de nombreux autres composés ABO_4 avec des structures de type zircon, monazite ou $CrVO_4$ et que la wolframite était une forme de rutile à haute pression [5].

Dans les années 1980 et 1990, des efforts intensifs ont été réalisés pour découvrir les phases à haute pression des composés structurés de wolframite et de scheelite, et pour vérifier si la wolframite peut se transformer en scheelite sous pression ou inversement. Jayaraman et al ont réalisé des études Raman à haute pression des composés ABO_4 de type scheelite tel que les tungstates alcalino-terreux ($CaWO_4$, $SrWO_4$, $BaWO_4$) [32], $PbWO_4$ et $PbMoO_4$ [33] jusqu'à 9 GPa. Ils ont constaté que la structure scheelite reste stable dans $CaWO_4$ et $SrWO_4$ jusqu'à la pression la plus élevée atteinte dans leurs expériences, et ont signalé l'apparition des transitions de phase

entraînées par la pression dans BaWO_4 , PbWO_4 et PbMoO_4 autour de 6,5 GPa, 4,5 GPa et 9 GPa respectivement. Ils ont également réalisé des études Raman à haute pression des composés de CdMoO_4 de type scheelite et de CdWO_4 de type wolframite jusqu'à 40 GPa trouvant deux transitions de phase près de 12 GPa et 25 GPa dans CdMoO_4 [34], et près de 10 GPa et 20 GPa dans CdWO_4 [35].

Dans les années 1980, Hazen et al ont réalisé les premières études de diffraction des rayons X sous compression dans des tungstates et molybdates de type scheelite (CaWO_4 , PbWO_4 , CaMoO_4 , PbMoO_4 et CdMoO_4) à l'aide d'une cellule à enclume de diamant (DAC) [36]. (un DAC est un dispositif qui se compose essentiellement de deux enclumes de diamant en forme de cône opposées serrées ensemble). Les pressions élevées résultantes sont produites lorsque la force est appliquée sur les petites zones des coupes de diamant opposées, étant possible d'atteindre avec des pressions DAC allant jusqu'à 500 GPa [37], Hazen et al n'ont trouvé dans leurs expériences monocristallines aucune transition de phase induite par la pression jusqu'à 6 GPa pour les cinq composés étudiés. Cependant, ils ont montré que les tétraèdres BO_4 (WO_4 et MoO_4) dans les oxydes de scheelite étaient plutôt incompressibles et que la compressibilité des composés structurés de scheelite était principalement due à la compression des polyèdres AO_8 (par exemple CaO_8).

Ces études ont été suivies par Macavei et Schulz qui ont réalisé des études de diffraction des rayons X sous compression dans certains tungstates de type wolframite (MgWO_4 , MnWO_4 et CdWO_4) en utilisant un DAC jusqu'à 8 GPa [38]. Ils ont également montré que les octaèdres WO_6 dans les oxydes de wolframite étaient plutôt incompressibles et que la compressibilité des composés à structure wolframite était principalement due à la compression des octaèdres AO_6 .

Le développement de la technologie des cellules à enclume diamantée [37] et des installations haute pression dédiées aux sources de lumière synchrotron [39] a fait renaître la recherche sur le comportement à haute pression des composés ABX_4 , en particulier de ceux de type scheelite. Au départ, les études Raman sous pression ont trouvé une transition de phase supérieure à 10 GPa dans CaWO_4 et SrWO_4 [40,41] et autour de 12 GPa dans SrMoO_4 et CdMoO_4 [34,42]. Par ailleurs, une seconde transition en CdMoO_4 a été trouvée à 25 GPa [34]. Parallèlement à ces études, il a été fait la première tentative de résolution de la structure cristalline des phases haute pression des composés de structure scheelite.

Jayaraman et al ont effectué une diffraction des rayons X sur poudre à dispersion d'énergie (EDXRD) sur CdMoO_4 , et ont conclu que la première phase haute pression observée au-dessus de 12 GPa avait une structure de type wolframite et que la deuxième phase haute pression observée au-delà de 25 GPa avait une structure de type BaWO_4 -II [43]. Des études similaires réalisées dans CaWO_4 ont abouti à une conclusion similaire pour la première phase à haute pression [44]. D'autres études EDXRD sur CaWO_4 étendant la plage de pression jusqu'à 65 GPa ont observé que CaWO_4 devient amorphe à des pressions dépassant 40 GPa. Ces études ont également révélé qu'une nouvelle phase de CaWO_4 pouvait être obtenue à 45 GPa après chauffage à 477 K et refroidissement à température ambiante d'un échantillon amorphe. [45].

Plus récemment, en 2017, Cheng et al [46] ont réalisé des études sur le ZrGeO_4 de type scheelite et zircon par spectroscopie Raman à des pressions allant jusqu'à 51,6 GPa en utilisant des cellules d'enclume en diamant. Ils ont observé des transitions de phase structurale à différentes séquences de pression et dépression. Pour la structure ZrGeO_4 de type scheelite, deux transitions de phase réversibles à 16,2 et 41,2 GPa ont été identifiées à partir des profils spectraux Raman et de la dépendance à la pression du décalage Raman lors de la compression. La première transition peut être interprétée comme le changement de la structure de scheelite tétragonale en structure de fergusonite monoclinique. Le ZrGeO_4 de type zircon se transforme initialement en une structure scheelite à $\sim 10,1$ GPa, alors qu'une telle transformation de phase est terminée à environ 24,6 GPa et reste stable jusqu'à 37,6 GPa. De plus, la transition de phase zircon-scheelite est irréversible, et la structure scheelite haute pression ne peut pas être récupérée lors de la décompression [46]. La Figure I.7 montre les différentes transitions de la structure cristalline du ternaire ZrGeO_4 .

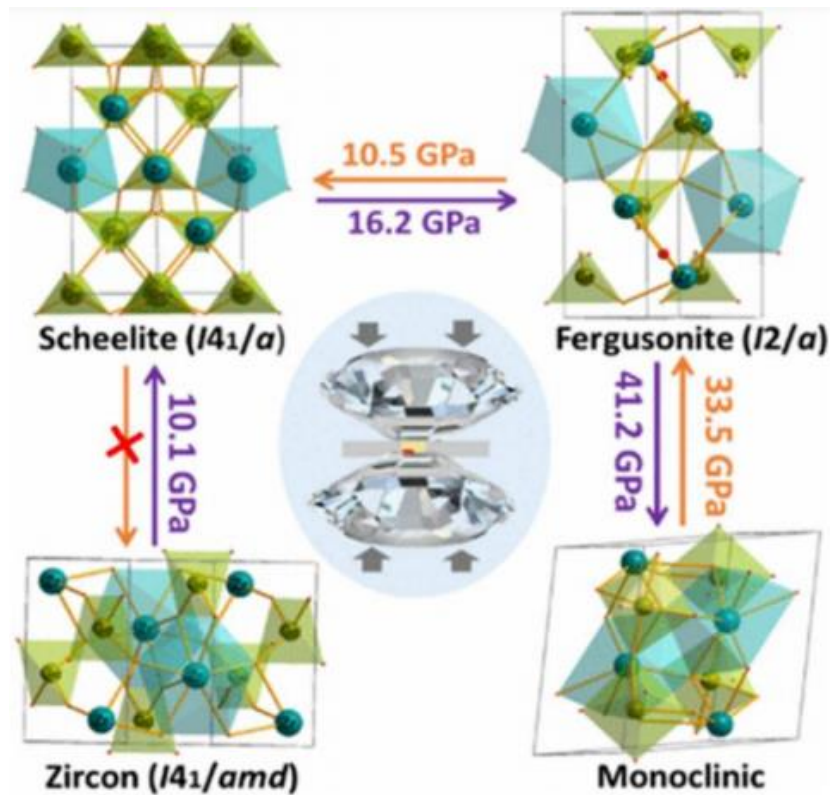


Figure I.7 : Représentation graphique des différentes mailles de la structure cristalline du ternaire ZrGeO₄. Les sphères bleues, jaunes et rouges représentent les atomes de zirconium Zr, germanium Ge et d'oxygène O respectivement [46].

Malgré tous ces efforts pour comprendre le comportement haute pression des composés ABX₄ pendant trois décennies, ce n'est qu'après l'année 2002 que les contributions les plus significatives déterminant les phases haute pression des composés structurés en scheelite et wolframite ont été faites. En particulier, la combinaison de calculs ab initio récents [47- 51], d'études de spectroscopie Raman[40,52-56], de mesures de diffraction et d'absorption des rayons X [47,52,57-62], diffraction neutronique, expériences d'ondes de choc, et spectroscopie Brillouin [5] ont permis d'établir clairement la séquence des transitions de phase structurales sous pression subies par les composés de type scheelite. Ces techniques sont maintenant utilisées pour explorer les phases inconnues à haute pression des structures de wolframite et de fergusonite.

I.4 Différentes applications technologiques:

Les orthomolybdates (AMoO_4) et les orthotungstates (AWO_4) ($A = \text{Ba, Ca, Sr, Pb..}$) sont deux familles de matériaux importants d'un point de vue à la fois théorique et technologique. Ils ont des applications prometteuses pour matériaux hôtes laser [63], Détecteurs cryogéniques de matière noire [64], Catalyseurs hétérogènes [65], des capteurs d'humidité, des fibres optiques, des dispositifs photoluminescents, des photocatalyseurs, les applications micro-ondes, matériaux de détecteurs à scintillation [66–72], les scintillateurs dans les applications médicales [5], aussi leur utilisation dans les détecteurs du grand collisionneur de hadrons au CERN [73]. De plus, des molybdates et des tungstates de scheelite sont également envisagés pour le développement de lasers Raman sans danger pour les yeux [74].

Les cristaux de SrWO_4 ont été utilisés comme des matrices pour les éléments actifs laser par le recours à différents ions lanthanides [75–82] et les molybdates alcalino-terreux produisent la luminescence verte nécessaire à l'utilisation des dispositifs électro-optiques [83]. Ces cristaux de molybdates ont de bonnes perspectives comme matériaux d'électrodes négatives possibles pour remplacer le graphite actuellement utilisé dans les batteries Li-ion [84].

Au début du 21^{ème} siècle, les performances électrochimiques des matériaux AMoO_4 ont été largement exploitées pour la fabrication de dispositifs du stockage/conversion d'énergie tels que les super condensateurs, condensateurs hybrides, batteries photo-électrochimiques [83-90], et autres applications potentielles de ces matériaux sont leur incorporation dans des capteurs électrochimiques pour détecter certaines espèces ioniques dans les milieux aqueux tels que des polluants toxiques naturels et industriels (textiles, colorants, etc.) [91], de médicaments et de certains indicateurs de maladies. En 2015, c'était la première tentative d'utiliser les molybdates à base des métaux de transition dans les biocapteurs avec la conception de Dandan Wang [92] d'un biocapteur électrochimique à partir d'un nano-tige de NiMoO_4 pour la détection de glucose non enzymatique. En 2016, Kusha Kumar Naik et al [93] ont aussi utilisé des nano-feuilles de NiMoO_4 sous ses deux formes allotropiques α et β pour la détection de glucose. Dans la même année, le molybdate du fer FeMoO_4 a été utilisé pour la réalisation d'un biocapteur pour la détection de la norépinéphrine qui a montré un temps de réponse et une LOD (niveau de limite de détection) relativement faibles [94]. Ce biocapteur a aussi montré une bonne sélectivité en présence d'ions interférents tels que l'acide ascorbique (AA) et l'acide urique (UA).

En 2017 et 2018 les deux matériaux CdMoO_4 [91] et CoMoO_4 [95] ont été utilisés comme capteurs pour la détection du triéthylamine et de l'acétone. De plus, Jeyaraj Vinoth Kumar et al [96] ont réalisé un capteur électrochimique à base de molybdate de strontium SrMoO_4 , pour la détection de l'antipsychotique chlorpromazine CPZ. Ce capteur testé sur des échantillons réels présentait d'excellentes performances en termes de linéarité, de LOD et de sélectivité en présence de médicaments interférents de composés biologiques et d'ions métalliques communs. En 2018 également, Haris et al [97] ont réussi en utilisant une technique d'adsorption et de réaction à couche ionique successive (SILAR) à fabriquer un super condensateur électrochrome intelligent par un film de nanoflake de NiMoO_4 . Leurs résultats montrent que le composé NiMoO_4 est un bon candidat pour l'intégration dans les dispositifs optoélectroniques.

Références:

- [1] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Scheelite>
- [2] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Stolzite>
- [3] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Powellite>
- [4] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Wulfénite>
- [5] Errandonea, D., & Manjon, F. J. (2008). Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals. *Progress in Materials Science*, 53(4), 711-773.
- [6] Kühn, G. (1975). O. Muller, R. Roy. The major ternary structural families. *Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials*. Editor: R. Roy. Vol. 4 Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1974. IX, 487 Seiten, 46 Abbildungen, zahlreiche Tabellen, Leinen, Preis geb. DM 76,-; US \$31, 10.
- [7] Nair, K. M., Bhalla, A. S., Hirano, S. I., Suvorov, D., Schwartz, R. W., & Zhu, W. (Eds.). (2012). *Ceramic Materials and Multilayer Electronic Devices*. John Wiley & Sons 150,17
- [8] Richerson, D. W. (2005). *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. CRC Press.
- [9] <https://en.wikipedia.org/wiki/Scheelite>
- [10] Hazen, R. M., Finger, L. W., & Mariathasan, J. W. (1985). High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(2), 253-263.
- [11] Sleight, A. W. (1972). Accurate cell dimensions for ABO₄ molybdates and tungstates. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28(10), 2899-2902.
- [12] Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Batista, N. C., Longo, E., Varela, J. A., & Orlandi, M. O. (2013). Growth mechanism and photocatalytic properties of SrWO₄ microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, 24(1), 344-353.
- [13] Jia, G., Wang, C., & Xu, S. (2010). Local site symmetry determination of scheelite-type structures by Eu³⁺ spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(41), 17905-17913.
- [14] Keeling, R. O. (1957). The structure of NiWO₄. *Acta Crystallographica*, 10(3), 209-213.

- [15] Ruiz-Fuertes, J., López-Moreno, S., Errandonea, D., Pellicer-Porres, J., Lacomba-Perales, R., Segura, A., ... & González, J. (2010). High-pressure phase transitions and compressibility of wolframite-type tungstates. *Journal of Applied Physics*, 107(8), 083506.
- [16] BOUKABRINE, F. (2017). Etude des propriétés physiques des matériaux High-k: $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$ et $ZrGeO_4$ (Doctoral dissertation).
- [17] <https://www.chemtube3d.com/ss-zrsio4/>
- [18] <https://www.gemfrance.com/zircon-bleu-blue-zirbl6064.html>
- [19] https://fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde_de_zirconium
- [20] Young, A. P., & Schwartz, C. M. (1963). High-pressure synthesis of molybdates with the wolframite structure. *Science*, 141(3578), 348-349.
- [21] Muller, O., Dachille, F., White, W. B., & Roy, R. (1970). Synthesis of a new high-pressure scheelite-type polymorph of cadmium chromate. *Inorganic Chemistry*, 9(2), 410-411.
- [22] Fukunaga, O., & Yamaoka, S. (1979). Phase transformations in ABO_4 type compounds under high pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 5(2), 167-177.
- [23] Ganguly, B. N., & Nicol, M. (1977). Effect of hydrostatic pressure on the vibrational properties and the structure of $SrWO_4$ and $PbMoO_4$. *physica status solidi (b)*, 79(2), 617-622.
- [24] Zalkin, A., & Templeton, D. H. (1964). X-Ray Diffraction Refinement of the Calcium Tungstate Structure. *The Journal of Chemical Physics*, 40(2), 501-504.
- [25] Daturi, M., Borel, M. M., Leclaire, A., Savary, L., Costentin, G., Lavalley, J. C., & Raveau, B. (1996). Crystallographic and catalytic studies of a new solid solution $CdMoxW_{1-x}O_4$. *Journal de chimie physique*, 93, 2043-2053.
- [26] Fujita, T., Yamaoka, S., & Fukunaga, O. (1974). Pressure induced phase transformation in $BaWO_4$. *Materials Research Bulletin*, 9(2), 141-146.
- [27] Chang, L. L. (1971). Phase Relations in the System $PbO-WO_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 54(7), 357-358.
- [28] Kawada, I., Kato, K., & Fujita, T. (1974). $BaWO_4$ -II (a high-pressure form). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 30(8), 2069-2071.

- [29] Richter, P. W., Kruger, G. J., & Pistorius, C. W. F. T. (1976). PbWO_4 -III (a high-pressure form). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 32(3), 928-929.
- [30] Fukunaga, O., & Yamaoka, S. (1979). Phase transformations in ABO_4 type compounds under high pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 5(2), 167-177.
- [31] Aloui, T. (2020). Synthèse et caractérisations d'oxydes de molybdate pour des applications environnementales et/ou énergétiques (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay; Université de Sfax (Tunisie)).
- [32] Jayaraman, A., Batlogg, B., & VanUitert, L. G. (1983). High-pressure Raman study of alkaline-earth tungstates and a new pressure-induced phase transition in BaWO_4 . *Physical Review B*, 28(8), 4774.
- [33] Jayaraman, A., Batlogg, B., & VanUitert, L. G. (1985). Effect of high pressure on the Raman and electronic absorption spectra of PbMoO_4 and PbWO_4 . *Physical Review B*, 31(8), 5423.
- [34] Jayaraman, A., Wang, S. Y., & Sharma, S. K. (1995). High-pressure Raman investigation on CdMoO_4 and pressure-induced phase transformations. *Physical Review B*, 52(14), 9886.
- [35] Jayaraman, A., Wang, S. Y., & Sharma, S. K. (1995). New pressure-induced phase changes in CdWO_4 from Raman spectroscopic and optical microscopic studies. *Current Science*, 44-48.
- [36] Hazen, R. M., Finger, L. W., & Mariathasan, J. W. (1985). High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(2), 253-263.
- [37] Dunstan, D. J., & Spain, I. L. (1989). Technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 22(11), 913.
- [38] Macavei, J., & Schulz, H. (1993). The crystal structure of wolframite type tungstates at high pressure. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 207(2), 193-208.
- [39] Hemley, R. J., Mao, H. K., & Struzhkin, V. V. (2005). Synchrotron radiation and high pressure: new light on materials under extreme conditions. *Journal of synchrotron radiation*, 12(2), 135-154.
- [40] Christofilos, D., Papagelis, K., Ves, S., Kourouklis, G. A., & Raptis, C. (2002). High-pressure Raman study and lattice dynamical calculations for SrWO_4 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(47), 12641.

- [41] Christofilos, D., Ves, S., & Kourouklis, G. A. (1996). Pressure induced phase transitions in alkaline earth tungstates. *physica status solidi (b)*, 198(1), 539-544.
- [42] Jayaraman, A., Wang, S. Y., Shieh, S. R., Sharma, S. K., & Ming, L. C. (1995). High-pressure Raman study of SrMoO₄ up to 37 GPa and pressure-induced phase transitions. *Journal of Raman Spectroscopy*, 26(6), 451-455.
- [43] Shieh, S. R., Ming, L. C., & Jayaraman, A. (1996). Pressure-induced phase transitions in CdMoO₄: An in-situ high pressure X-ray diffraction study up to 52 GPa. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(2), 205-209.
- [44] Errandonea, D., Somayazulu, M., & Häusermann, D. (2003). Phase transitions and amorphization of CaWO₄ at high pressure. *physica status solidi (b)*, 235(1), 162-169.
- [45] Errandonea, D., Somayazulu, M., & Häusermann, D. (2002). Rapid Research Notes-CaWO₄: A New High-Pressure and High-Temperature Phase. *Physica Status Solidi-B-Basic Research*, 231(1), R1.
- [46] Cheng, X., Ren, Y., Shang, J., & Song, Y. (2017). Contrasting Structural Stabilities and New Pressure-Induced Polymorphic Transitions of Scheelite-and Zircon-Type ZrGeO₄. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(1), 723-730.
- [47] Errandonea, D., Pellicer-Porres, J., Manjón, F. J., Segura, A., Ferrer-Roca, C., Kumar, R. S., ... & Aquilanti, G. (2005). High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO₄ and SrWO₄. *Physical Review B*, 72(17), 174106.
- [48] Errandonea, D., Pellicer-Porres, J., Manjón, F. J., Segura, A., Ferrer-Roca, C., Kumar, R. S., ... & Aquilanti, G. (2006). Determination of the high-pressure crystal structure of BaWO₄ and PbWO₄. *Physical Review B*, 73(22), 224103.
- [49] Li, S., Ahuja, R., Wang, Y., & Johansson, B. (2003). Crystallographic structures of PbWO₄. *High Pressure Research*, 23(3), 343-347.
- [50] Rodríguez-Hernández, P., López-Solano, J., Radescu, S., Mujica, A., Muñoz, A., Errandonea, D., ... & Aquilanti, G. (2006). Theoretical and experimental study of CaWO₄ and SrWO₄ under pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(9-10), 2164-2171.
- [51] López-Solano, J., Rodríguez-Hernández, P., Radescu, S., Mujica, A., Muñoz, A., Errandonea, D., ... & Aquilanti, G. (2007). Crystal stability and pressure-induced phase transitions in scheelite AWO₄ (A= Ca, Sr, Ba, Pb, Eu) binary oxides. I: A review of recent ab initio calculations, ADXRD, XANES, and Raman studies. *physica status solidi (b)*, 244(1), 325-330.

- [52] Panchal, V., Garg, N., & Sharma, S. M. (2006). Raman and x-ray diffraction investigations on BaMoO₄ under high pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(16), 3917.
- [53] Christofilos, D., Arvanitidis, J., Kampasakali, E., Papagelis, K., Ves, S., & Kourouklis, G. A. (2004). High pressure Raman study of BaMoO₄. *physica status solidi (b)*, 241(14), 3155-3160.
- [54] Manjón, F. J., Errandonea, D., Garro, N., Pellicer-Porres, J., Rodríguez-Hernández, P., Radescu, S., ... & Muñoz, A. (2006). Lattice dynamics study of scheelite tungstates under high pressure I. BaWO₄. *Physical Review B*, 74(14), 144111.
- [55] Manjon, F. J., Errandonea, D., Garro, N., Pellicer-Porres, J., López-Solano, J., Rodríguez-Hernández, P., ... & Muñoz, A. (2006). Lattice dynamics study of scheelite tungstates under high pressure II. PbWO₄. *Physical Review B*, 74(14), 144112.
- [56] Christofilos, D., Efthimiopoulos, E., Arvanitidis, J., Papagelis, K., Ves, S., & Kourouklis, G. A. (2006). Raman study of polycrystalline PbWO₄ under high pressure. *High Pressure Research*, 26(4), 421-425.
- [57] Grzechnik, A., Crichton, W. A., Hanfland, M., & van Smaalen, S. (2003). Scheelite CaWO₄ at high pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(43), 7261.
- [58] Panchal, V., Garg, N., Chauhan, A. K., & Sharma, S. M. (2004). High pressure phase transitions in BaWO₄. *Solid state communications*, 130(3-4), 203-208.
- [59] Crichton, W. A., & Grzechnik, A. (2004). Crystal structure of calcium molybdate, CaMo₄, a scheelite-type to fergusonite-type transition in powellite at P > 15 GPa. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 219(1-4), 369-370.
- [60] Grzechnik, A., Crichton, W. A., & Hanfland, M. (2005). SrWO₄ at high pressures. *physica status solidi (b)*, 242(14), 2795-2802.
- [61] Grzechnik, A., Crichton, W. A., Marshall, W. G., & Friese, K. (2006). High-pressure x-ray and neutron powder diffraction study of PbWO₄ and BaWO₄ scheelites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(11), 3017.
- [62] Kuzmin, A., Kalendarev, R., Purans, J., Itie, J. P., Baudelet, F., Congeduti, A., & Munsch, P. (2005). EXAFS study of pressure-induced phase transition in SrWO₄. *Physica Scripta*, 2005(T115), 556.
- [63] Faure, N., Borel, C., Couchaud, M., Basset, G., Templier, R., & Wyon, C. (1996). Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO₄ and NaGd(WO₄)₂. *Applied Physics B*, 63(6), 593-598.

- [64] Angloher, G., Bucci, C., Cozzini, C., Von Feilitzsch, F., Frank, T., Hauff, D., ... & Wulandari, H. (2004). Cresst-II: dark matter search with scintillating absorbers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 520(1-3), 108-111.
- [65] Paski, E. F., & Blades, M. W. (1988). Analysis of inorganic powders by time-wavelength resolved luminescence spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 60(11), 1224-1230.
- [66] Feng, L. D., Chen, X. B., & Mao, C. J. (2010). A facile synthesis of SrWO₄ nanobelts by the sonochemical method. *Materials Letters*, 64(22), 2420-2423.
- [67] Cui, C., Bi, J., & Gao, D. (2008). Room temperature synthesis of crystallized luminescent SrWO₄ films by an adjustable galvanic cell method. *Journal of crystal growth*, 310(19), 4385-4389.
- [68] Cho, W. S., Yashima, M., Kakihana, M., Kudo, A., Sakata, T., & Yoshimura, M. (1996). Room-temperature preparation of crystallized luminescent Sr_{1-x}Ca_xWO₄ solid-solution films by an electrochemical method. *Applied physics letters*, 68(1), 137-139.
- [69] Yu, S. H., Liu, B., Mo, M. S., Huang, J. H., Liu, X. M., & Qian, Y. T. (2003). General synthesis of single-crystal tungstate nanorods/nanowires: a facile, low-temperature solution approach. *Advanced Functional Materials*, 13(8), 639-647.
- [70] Anicete-Santos, M., Picon, F. C., Escote, M. T., Leite, E. R., Pizani, P. S., Varela, J. A., & Longo, E. (2006). Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO₄. *Applied physics letters*, 88(21), 211913.
- [71] Sun, L., Guo, Q., Wu, X., Luo, S., Pan, W., Huang, K., ... & Hu, C. (2007). Synthesis and photoluminescent properties of strontium tungstate nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(2), 532-537.
- [72] P. Rodríguez-Hernández et al. (2006), *J. Phys. Chem. Solids* 67, 2164
- [73] Lecoq, P., Dafinei, I., Auffray, E., Schneegans, M., Korzhik, M. V., Mishevitch, O. V., ... & Ligun, V. D. (1995). Lead tungstate (PbWO₄) scintillators for LHC EM calorimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 365(2-3), 291-298.
- [74] Brenier, A., Jia, G., & Tu, C. (2004). Raman lasers at 1.171 and 1.517 μm with self-frequency conversion in SrWO₄: Nd³⁺ crystal. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(49), 9103.

- [75] Ivleva, L. I., Basiev, T. T., Voronina, I. S., Zverev, P. G., Osiko, V. V., & Polozkov, N. M. (2003). SrWO₄: Nd³⁺—new material for multifunctional lasers. *Optical Materials*, 23(1-2), 439-442.
- [76] Errandonea, D., Tu, C., Jia, G., Martín, I. R., Rodríguez-Mendoza, U. R., Lahoz, F., ... & Lavín, V. (2008). Effect of pressure on the luminescence properties of Nd³⁺ doped SrWO₄ laser crystal. *Journal of alloys and compounds*, 451(1-2), 212-214.
- [77] Šulc, J., Jeli, H., Basiev, T. T., Doroschenko, M. E., Ivleva, L. I., Osiko, V. V., & Zverev, P. G. (2007). Nd: SrWO₄ and Nd: BaWO₄ Raman lasers. *Optical Materials*, 30(1), 195-197.
- [78] Lupei, A., Achim, A., Lupei, V., Gheorghe, C., Gheorghe, L., & Hau, S. (2009). RE³⁺ doped SrWO₄ as laser and nonlinear active crystals. *Rom. J. Phys*, 54(9-10), 919-928.
- [79] Fan, Y. X., Liu, Y., Duan, Y. H., Wang, Q., Fan, L., Wang, H. T., ... & Tu, C. Y. (2008). High-efficiency eye-safe intracavity Raman laser at 1531 nm with SrWO₄ crystal. *Applied Physics B*, 93(2), 327-330.
- [80] Yang, F. G., You, Z. Y., Zhu, Z. J., Wang, Y., Li, J. F., & Tu, C. Y. (2009). End-pumped continuous-wave intracavity yellow Raman laser at 590 nm with SrWO₄ Raman crystal. *Laser Physics Letters*, 7(1), 14.
- [81] Duan, Y., Yang, F., Zhu, H., Zhu, Z., Huang, C., You, Z., ... & Tu, C. (2010). Continuous-wave 560 nm light generated by intracavity SrWO₄ Raman and KTP sum-frequency mixing. *Optics communications*, 283(24), 5135-5138.
- [82] Cong, Z., Zhang, X., Wang, Q., Liu, Z., Li, S., Chen, X., ... & Tao, X. (2009). Efficient diode-end-pumped actively Q-switched Nd: YAG/SrWO₄/KTP yellow laser. *Optics letters*, 34(17), 2610-2612.
- [83] Daturi, M., Savary, L., Costentin, G., & Lavalley, J. C. (2000). A correlation between crystal structure and catalytic activity in the solid solutions CdMo_xW_{1-x}O₄. *Catalysis today*, 61(1-4), 231-236.
- [84] Sharma, N., Shaju, K. M., Subba Rao, G. V., Chowdari, B. V. R., Dong, Z. L., & White, T. J. (2004). Carbon-coated nanophase CaMoO₄ as anode material for Li ion batteries. *Chemistry of materials*, 16(3), 504-512.
- [85] Wang, Y., He, P., Lei, W., Dong, F., & Zhang, T. (2014). Novel FeMoO₄/graphene composites based electrode materials for supercapacitors. *Composites science and technology*, 103, 16-21.

- [86] Zhang, Z., Li, W., Ng, T. W., Kang, W., Lee, C. S., & Zhang, W. (2015). Iron (ii) molybdate (FeMoO_4) nanorods as a high-performance anode for lithium ion batteries: structural and chemical evolution upon cycling. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(41), 20527-20534.
- [87] Kazemi, S. H., Bahmani, F., Kazemi, H., & Kiani, M. A. (2016). Binder-free electrodes of NiMoO_4 /graphene oxide nanosheets: synthesis, characterization and supercapacitive behavior. *RSC advances*, 6(112), 111170-111181.
- [88] Jinlong, L., Meng, Y., & Tongxiang, L. (2017). Enhanced performance of NiMoO_4 nanoparticles and quantum dots and reduced nanohole graphene oxide hybrid for supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, 419, 624-630.
- [89] Qing, C., Yang, C., Chen, M., Li, W., Wang, S., & Tang, Y. (2018). Design of oxygen-deficient NiMoO_4 nanoflake and nanorod arrays with enhanced supercapacitive performance. *Chemical Engineering Journal*, 354, 182-190.
- [90] Xu, R., Lin, J., Wu, J., Huang, M., Fan, L., Xu, Z., & Song, Z. (2019). A high-performance pseudocapacitive electrode material for supercapacitors based on the unique $\text{NiMoO}_4/\text{NiO}$ nanoflowers. *Applied Surface Science*, 463, 721-731.
- [91] Liu, F., Ma, C., Hao, X., Yang, C., Zhu, H., Liang, X., ... & Lu, G. (2017). Highly sensitive gas sensor based on stabilized zirconia and CdMoO_4 sensing electrode for detection of acetone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 248, 9-18.
- [92] Wang, D., Cai, D., Huang, H., Liu, B., Wang, L., Liu, Y., ... & Wang, T. (2015). Non-enzymatic electrochemical glucose sensor based on NiMoO_4 nanorods. *Nanotechnology*, 26(14), 145501.
- [93] Naik, K. K., Ratha, S., & Rout, C. S. (2016). Phase and shape dependent non-enzymatic glucose sensing properties of nickel molybdate. *ChemistrySelect*, 1(16), 5187-5195.
- [94] Samdani, K. J., Samdani, J. S., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2016). FeMoO_4 based, enzyme-free electrochemical biosensor for ultrasensitive detection of norepinephrine. *Biosensors and Bioelectronics*, 81, 445-453.
- [95] Liu, F., Yang, Z., He, J., You, R., Wang, J., Li, S., ... & Lu, G. (2018). Ultrafast-response stabilized zirconia-based mixed potential type triethylamine sensor utilizing CoMoO_4 sensing electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 272, 433-440.

- [96] Kumar, J. V., Karthik, R., Chen, S. M., Kokulnathan, T., Sakthinathan, S., Muthuraj, V., ... & Chen, T. W. (2018). Highly selective electrochemical detection of antipsychotic drug chlorpromazine in drug and human urine samples based on peas-like strontium molybdate as an electrocatalyst. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5(3), 643-655.
- [97] Chavan, H. S., Hou, B., Ahmed, A. T. A., Jo, Y., Cho, S., Kim, J., ... & Kim, H. (2018). Nanoflake NiMoO₄ based smart supercapacitor for intelligent power balance monitoring. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 185, 166-173.

Chapitre II :
Théorie et méthode de calcul

II.1 Introduction:

En physique du solide, nous commençons le plus souvent par un cristal idéal que nous étudions à l'échelle atomique et à la température zéro. La cellule unitaire peut contenir plusieurs atomes (à certaines positions) qui se répètent avec des conditions aux limites périodiques.

La mécanique quantique régit la structure électronique responsable des propriétés telle que la stabilité relative, le comportement chimique de la liaison, la relaxation des atomes, les transitions de phase, le comportement électrique, mécanique, optique ou magnétique...etc.

Les calculs correspondants au premier principe sont principalement menés dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui se traduit par une série d'équations d'un électron dites équations de Kohn-Sham (KS).

Dans ce chapitre nous essayons de discuter les fondements de la DFT, alors les principes de base de cette méthode sont détaillés et nous verrons également la partie d'échange et de corrélation de cette fonctionnelle.

II.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide . Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

D'un point de vue microscopique, le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique,

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

Où : E : est l'énergie totale du système

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} son hamiltonien.

Dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II-2})$$

\hat{T}_n : Energie cinétique du noyau.

\hat{T}_e : Energie cinétique des électrons.

\hat{U}_{nn} : Interaction coulombienne entre noyaux.

\hat{U}_{ee} : Interaction coulombienne entre électrons.

\hat{U}_{ne} : Interaction coulombienne entre noyaux et électrons.

L'équation (II.1), équation d'Erwin Schrödinger (1926) avec \hat{H} s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentent de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , leurs fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- 2- L'approximation de Hartree-Fock
- 3- le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born Oppenheimer [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II-3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(\mathbf{R})\Psi_e(r) \quad (\text{II-4})$$

où : Ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

Ψ_e est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont celles de Hartree [2] et Hartree-Fock [3] basées sur l'hypothèse des électrons libres.

Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides elles sont moins précises. Cependant, il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2.2 Approximation de Hartree-Fock

La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [3] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

La fonction d'onde à N électrons $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\psi_i(r_i)$:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2)\dots\psi(r_N) \quad (\text{II-5})$$

Une solution à $H\psi = E\psi$ est donnée pour tout état qui respecte la condition de stationnarité

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \quad (\text{II-6})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger à un électron:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II-7})$$

Où V_{ext} est le potentiel du aux noyaux et Φ le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons donnée par l'équation de Poisson

$$\nabla^2 \Phi_i = 4\pi \sum_{j=1, j \neq i}^N |\psi_j|^2 \quad (\text{II-8})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. En 1930, Fock [4] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \psi_i(r) + V_{exch} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II-9})$$

Où $V_{\text{exch}} \psi_i(r)$ est le terme non-local d'échange rajouté :

$$V_{\text{exch}} \psi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r')}{|r - r'|} \psi_j(r) \quad (\text{II-10})$$

Où * dénote un complexe conjugué. Le système d'équations (II-7), se résout de manière auto cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle est difficile à appliquer. Néanmoins, elle reste malgré tout un point de repère indispensable.

II.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [2,3].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [4] et Fermi [5] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique, mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.2.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à

l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit:

$$E = E [\rho (r)]. \quad (\text{II-11})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé, et à travers ce dernier, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ soit :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho). \quad (\text{II-12})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II-13})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur les particules, et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{II-14})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\vec{r})]$.

II.2.2.2 Les équations de Kohn- Sham :

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques ψ_0 qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [7] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] |\Psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i(\vec{r}')\rangle \quad (\text{II-15})$$

$\Psi_i(\vec{r}')$: La fonction d'onde de l'électron i.

$V_{ion}(\vec{r})$: Le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$: Le terme de Hartree est donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 . \quad (\text{II-16})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-17})$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-18})$$

donc les équations Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\Psi_i(\vec{r}') = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] |\Psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i(\vec{r}')\rangle. \quad (\text{II-19})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}). \quad (\text{II-20})$$

Les orbitales de K-S peuvent être décrits par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II-21})$$

$\phi_i(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : les coefficients de développement.

Les solutions des équations K-S reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, l'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-22})$$

Jusqu'ici, la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Et pour cela, on est obligé de passer par d'autres approximations.

II.2.2.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électronique sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self-interaction" qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit se tenir compte en plus de ce qui a été énoncé de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

a) L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} .
- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (\text{II-23})$$

Dans laquelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-24})$$

La *LDA* suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]. \quad (\text{II-25})$$

où $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [8], Ceperly et Alder [9], Perdew et Zunger [10], Kohn et Sham [7], Hedin et Lundqvist [11] et Perdew et Wang [12].

b) L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la *LDA* dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r}. \quad (\text{II-26})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA*, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la *DFT* par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1992) [13] et Perdew et al (1996) [14] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [15] et Perdew [16].

c) l'approximation de Tran-Blaha du potentiel modifié de Becke-Johnson [TB-mBJ]:

Récemment, Tran et Blaha [17] ont proposé une approche alternative pour améliorer l'énergie du band (gap) calculé avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en modifiant le potentiel de Becke-Johnson qui est représenté par la relation suivante:

$$u_{x,\sigma}^{BJ}(r) = u_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II-27})$$

Ici $\rho_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2$ est la densité d'électron; $t_\sigma = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla^* \Psi_{i,\sigma} \nabla^* \Psi_{i,\sigma}$ est la densité de l'énergie cinétique et:

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

est le potentiel d'échange de Becke-Roussel (BR) qui a été proposé au model du potentiel de Coulomb crée par l'échange de trou. Dans l'équation (II-28), x_σ est déterminé à partir de la relation non linéaire introduisant $\rho_\sigma, \nabla \rho_\sigma, \nabla^2 \rho_\sigma$ et t_σ .

b_σ est calculé par:

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

Tran et Blaha ont introduit un paramètre 'c' pour changer les poids relatifs aux deux termes dans le potentiel de BJ, et le potentiel modifié (TB-mBJ) se formule comme suit:

$$u_{x,\sigma}^{TB-mB}(r) = c u_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II-30})$$

Une description pour calculer 'c' est représentée dans la référence [17] par:

$$c = \alpha + \beta \left[\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right] \quad (\text{II-31})$$

Où V_{cell} est le volume de la cellule unitaire et α et β sont des paramètres libres dont leurs valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ selon l'ajustement des résultats expérimentaux.

II.2.2.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (II.15) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}). \quad (\text{II-32})$$

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

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure II.1**. Nous commençons par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-33})$$

où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

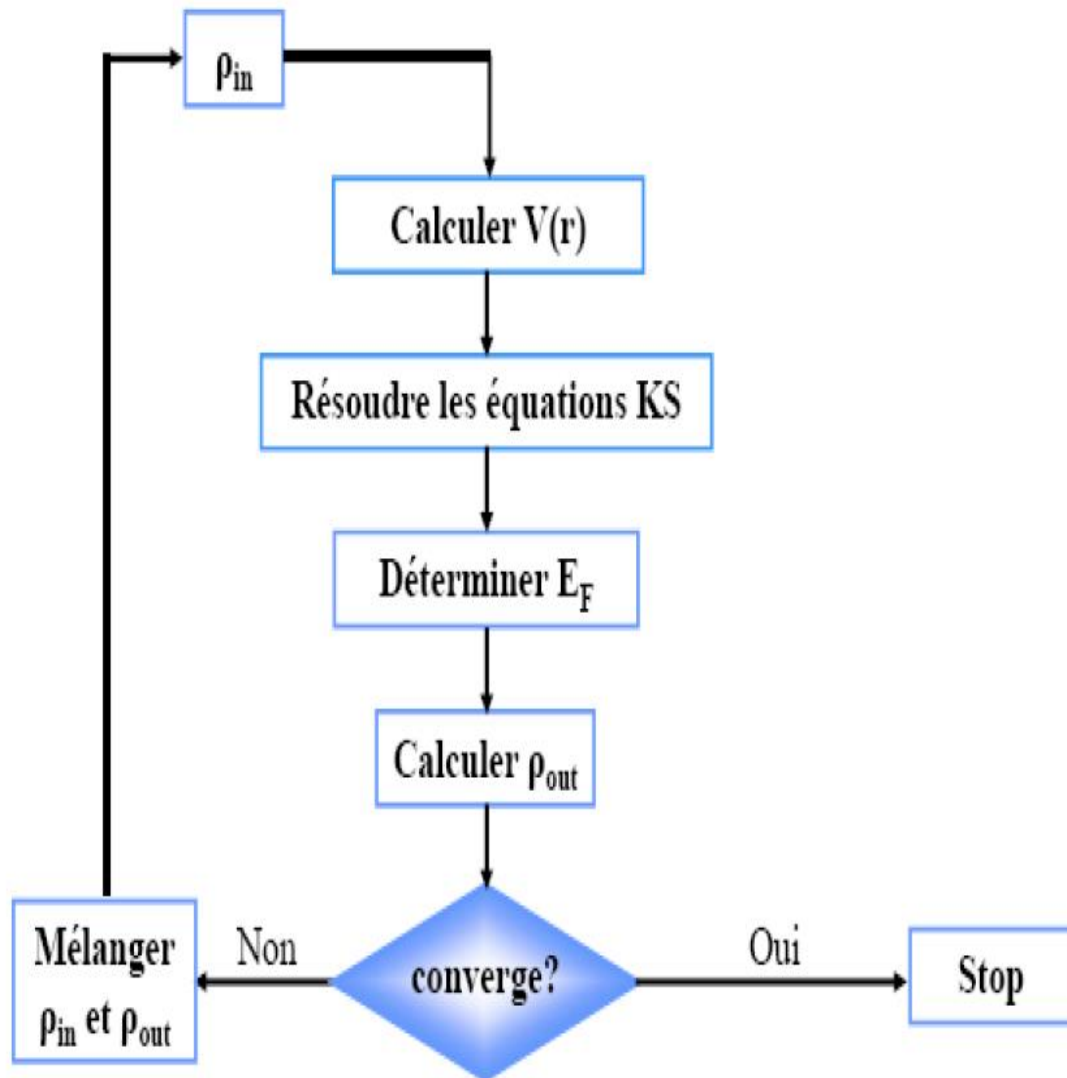
Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.18).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière

suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-34})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



Organigramme du cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité

Figure II.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.3 Les méthodes de calcul:

II.3.1 Introduction :

En 1937, Slater [19] a développé la méthode des Ondes Planes Augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [20], Cette méthode devient la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Ce potentiel est représenté dans les Figure III.1 et III.2. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon r_s [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$] et assumé constant à l'extérieur [$U(\vec{r}) = U_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$] donc, le potentiel s'écrit :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II-35})$$

Avec $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commence tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [18]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.3.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [19], il introduit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

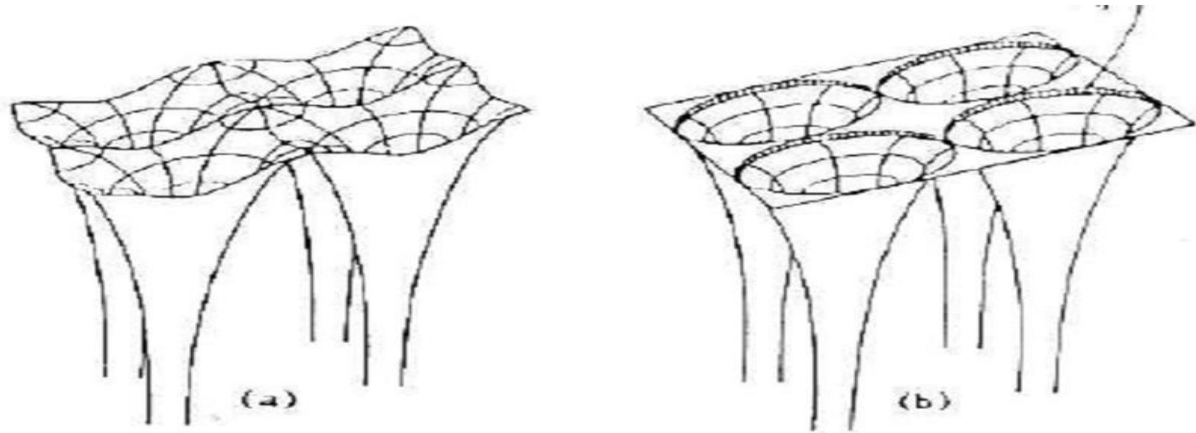


Figure II.2 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:

(a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin.

II.3.3 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) :

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure. III.2).

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 36)$$

où R_α est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

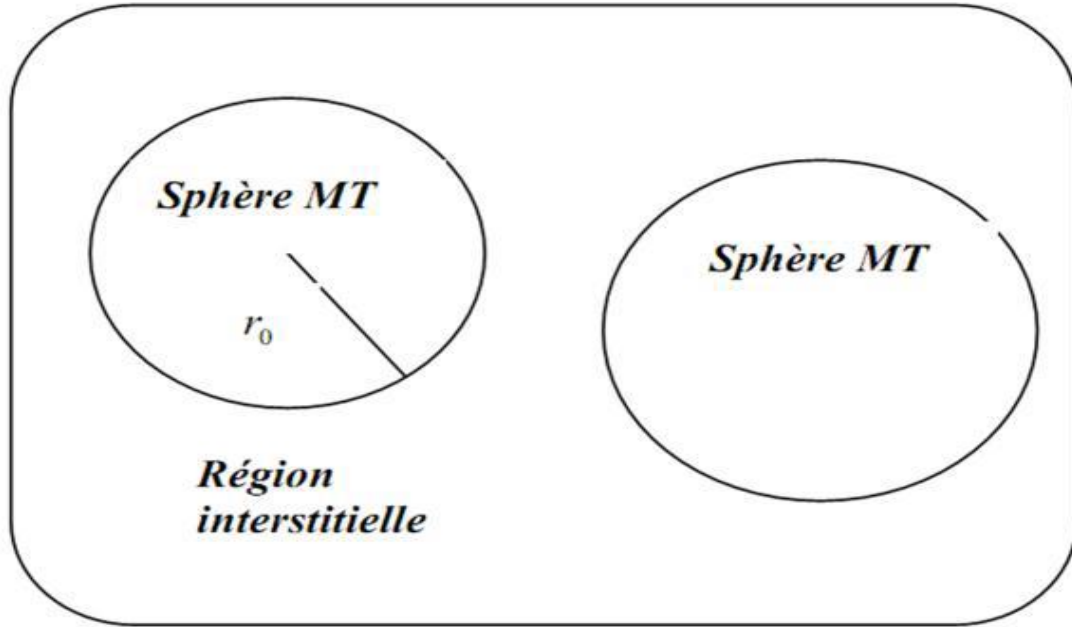


Figure II.3 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-37})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.37) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [21] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-38})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-38) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-39})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) 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.

La méthode APW ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.39). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [22] et par Andersen [20]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie \dot{U}_l donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.3.4 Principe de la méthode LAPW :

Concernant cette méthode, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Et comme dans la méthode APW (II.38), les fonctions U sont définies de la même manière, et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-40})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent la surface de la sphère MT et la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 41)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction \dot{U}_l sont de la même nature que les coefficients A_{lm} .

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 reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II-42})$$

Où $0((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec cette procédure, les calculs perdent en précision par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FPLAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet avec un seul E_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [23] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{li} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FPLAPW standard. Singh [24] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.3.5 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Dans ce cas, il faut choisir un paramètre E_l près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du Cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : Métal alcalin les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne possédaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

II.3.6 Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [21]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [25,26] et les métaux de transition [27,28]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

a) La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [24] a donné ces orbitales notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II} - 43)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

b) La méthode APW+lo :

Dans cette méthode (APW) Le problème résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+Lo au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+Lo. Sjösted, Nordström et Singh [29] ont apporté une amélioration 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 (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert 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.

Mais du fait 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 variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'ondes suivantes :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 44)$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 45)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition) ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [30].

II.3.7 Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [31] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles, Ce qui est à l'origine du nom « Full – Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et l se développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II} - 46)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II} - 47)$$

II.4 Le code WIEN2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN ; un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [20]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [22], les minéraux [16], les surfaces des métaux de transition [24], les oxydes non ferromagnétiques [25], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [26].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [27] qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [28]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (II.4). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.4.1 Initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.4.2 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont:

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.4.3 Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

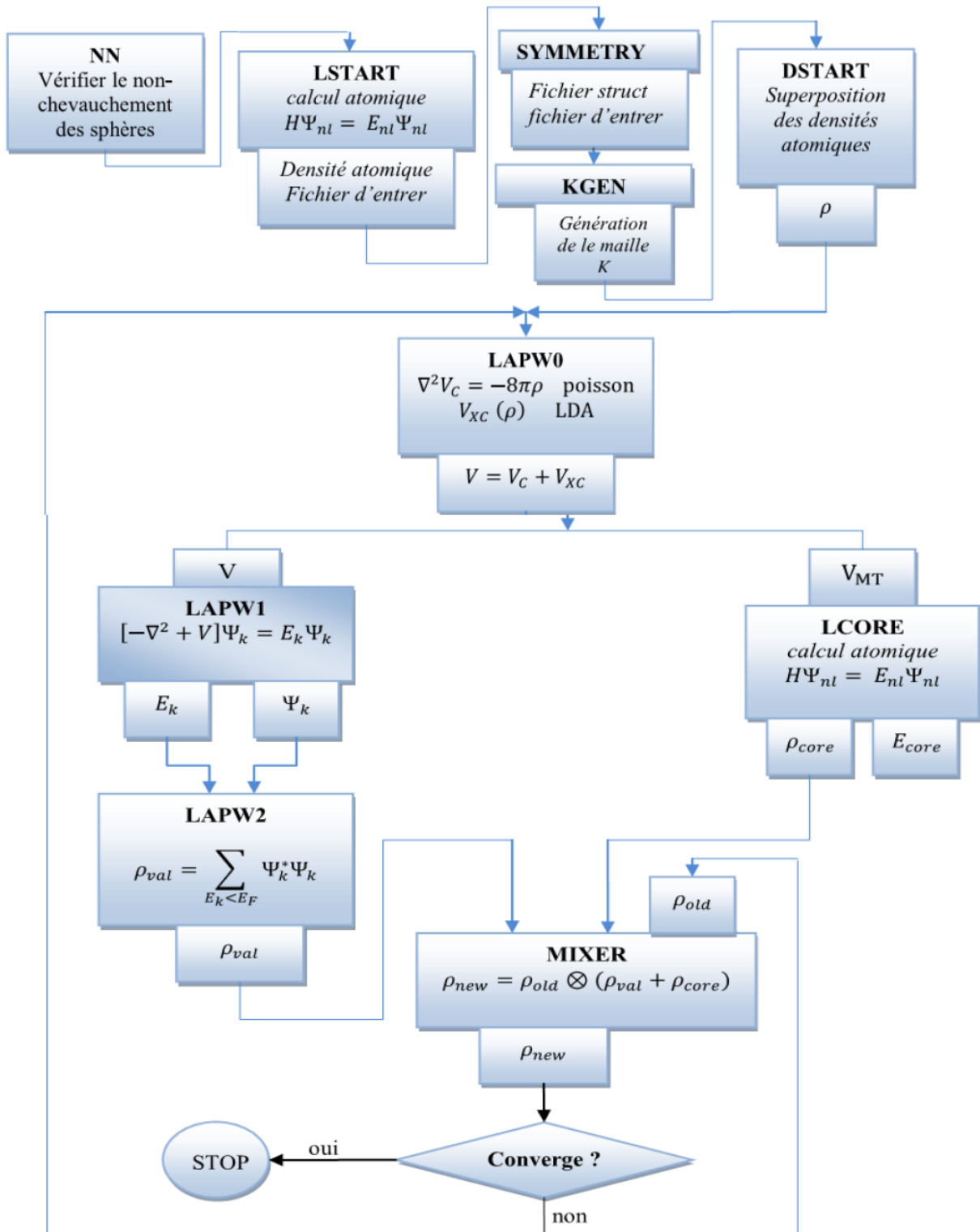


Figure II.4 : L'organigramme du code WIEN2k

Références:

- [1] Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der physik, 389(20), 457-484.
- [2] Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society .Cambridge University Press. 24(1),111-132
- [3] Fock, V. (1930). „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium. Zeitschrift für Physik, 62(11), 795-805.
- [4] Thomas, L. H. (1930, April). A transformation of a formula of Sommerfeld. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Cambridge University Press. 26(2),123-126
- [5] Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Zeitschrift für Physik, 48(1-2), 73-79.
- [6] Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). Phys. Rev, B864. 136
- [7] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A), A1133.
- [8] Wigner, E. (1934). On the interaction of electrons in metals. Physical Review, 46(11), 1002.
- [9] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical review letters, 45(7), 566.
- [10] Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 23(10), 5048.
- [12] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A), A1133.

- [11] Hedin, L., & Lundqvist, B. I. (1971). Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid state physics*, 4(14), 2064.
- [12] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23), 13244.
- [13] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11), 6671.
- [14] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [15] Perdew, J. P., & Yue, W. (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, 33(12), 8800.
- [16] J. P. Perdew. (1991) in 'Electronic Structure of Solids', Academic Verlag, Berlin, 11
- [17] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [18] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [19] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [20] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.
- [21] Slater, J. C. (1964). Energy band calculations by the augmented plane wave method. In *Advances in quantum chemistry*. Academic Press, 1, 35-58.
- [22] Koelling, D. D., & Arman, G. O. (1975). Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(11), 2041.
- [23] T. Takeda and J. Kubler. (1979) *J. Phys. F* 5, 661.
- [24] Singh, D. (1991). Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Physical Review B*, 43(8), 6388.
- [25] Singh, D. J. (1991). Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd. *Physical Review B*, 44(14), 7451.

- [26] Goedecker, S., & Maschke, K. (1990). Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials. *Physical Review B*, 42(14), 8858.
- [27] Singh, D., & Krakauer, H. (1991). H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(2), 1441.
- [28] Singh, D. J., Schwarz, K., & Blaha, P. (1992). Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions. *Physical Review B*, 46(9), 5849.
- [29] Sjöstedt, E., Nordström, L., & Singh, D. J. (2000). An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid state communications*, 114(1), 15-20.
- [30] Madsen, G. K., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., & Nordström, L. (2001). Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Physical Review B*, 64(19), 195134.
- [31] D. R Hamann. (1979) *Phys. Rev. Lett.* 212, 662.

Chapitre III : **Résultats et discussions**

III.1 Détails de calcul :

Dans ce mémoire, les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du code WIEN2K en utilisant la méthode ab-initio dite des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). La méthode FP-LAPW étend les orbitales Kohn-Sham en orbitales de type atomique à l'intérieur des sphères atomiques muffin-tin (MT) et des ondes planes dans la région interstitielle. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA) paramétrée par Perdew et al [1]. Bien que la DFT de Kohn et Sham soit une méthode fiable et plus rapide pour calculer la structure électronique et les propriétés de l'état excité, elle est encore insuffisante parfois pour décrire correctement les propriétés électroniques de certains matériaux et ceci en sous-estimant fortement la valeur du gap énergétique. Pour cela nous avons utilisé une autre approximation celle de Tran et Blaha (mBJ) pour améliorer le calcul de l'énergie de gap. Il s'agit de la version modifiée du potentiel d'échange proposée par Becke et Johnson (mBJ-GGA) [2-3]. Ce potentiel apporte une correction au niveau de la densité électronique en fonction du spin et de son gradient ainsi que sur la densité de l'énergie cinétique des électrons dans le cristal.

Les configurations électroniques des éléments constituant notre composé sont décrites comme suit : Sr : [Kr] $5s^2$, Mo : [Kr] $4d^5 5s^1$, O: [He] $2s^2 2p^4$. Dans nos calculs, $l_{\max} = 10$ comme moment orbital le plus élevé pour l'expansion de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères atomiques. Les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un paramètre de coupure (cut-off) égale à $R_{\text{mt}} \times k_{\max} = 8$ où R_{mt} est le rayon minimum des sphères de muffin-tin et k_{\max} donne la magnitude du plus grand vecteur d'onde K de l'expansion de l'onde plane. Nous avons également utilisé -6 Ry comme énergie de coupure spécifiée dans la densité atomique libre générée pour séparer les états de noyau et de valence. Après plusieurs tests réalisés afin d'assurer la convergence totale de l'énergie, un maillage comprenant $6 \times 6 \times 6$ k-points dans la première zone de Brillouin pour l'énergie de champ auto-cohérente, alors que les intégrations supérieures de $27 \times 27 \times 27$ k-points sur le coin irréductible de la zone Brillouin (BZ) ont été utilisées pour les calculs des propriétés optiques. Nous avons considéré les valeurs de R_{mt} comme suit: 2,6 u.a pour l'atome « Sr », 1,4 u.a pour les atomes de « Mo », et 1,8 u.a pour les atomes de « O ».

III.2 Présentation de la structure étudiée:

Les Molybdates de formule générale ABO_4 se cristallisent soit dans la structure de type scheelite tétragonale (groupe spatial ($N^\circ = 88$): $I41/a$) [4] (Figure III.1.a) soit dans la structure de type zircon tétragonale (groupe spatial ($N^\circ = 141$): $I41/amd$) [4] (figure III.1.b). Ces deux structures sont des structures minérales importantes constituées de bisdisphénoïdes AO_8 et de tétraèdres BO_4 dans la structure tétragonale. Les atomes A et B occupent des positions fixées par le groupe de symétrie dans les deux types de structure, alors que les positions des atomes d'oxygène peuvent varier. Pour la structure scheelite les atomes « Sr » sont situés en position Wyckoff 4a ($0,1/4,5/8$), les atomes « Mo » en 4b ($0,1/4,1/8$), et les atomes « O » en 16f (u, v, w), et pour la structure de type zircon les atomes « Sr » sont situés à la position Wyckoff 4a ($0,3/4,1/8$), Les atomes « Mo » en 4b ($0,1/4,3/8$) et les atomes « O » en 16h ($0, u, v$)]

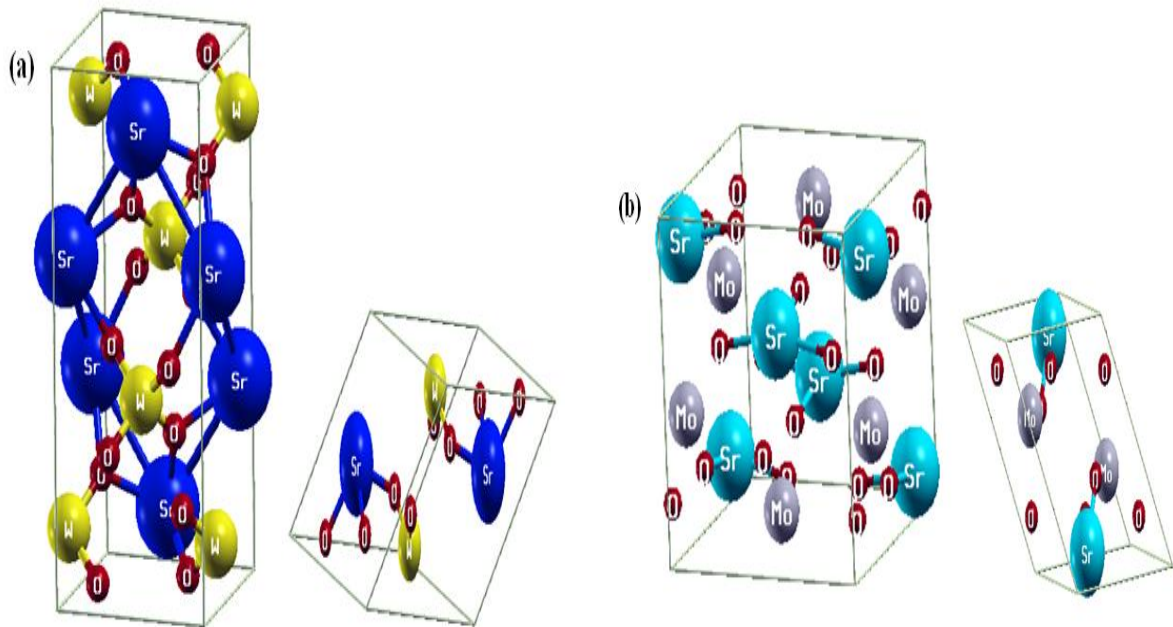


Figure III.1: Maille élémentaire et conventionnelle de la structure de type scheelite (a) et de la structure de type zircon (b).

III.3 Propriétés structurales :

Dans cette partie, nous présentons nos résultats concernant les propriétés structurales qui constituent un pas important dans un calcul ab-initio pour calculer les propriétés des matériaux (électroniques, optiques, ...).de point de vue microscopique.

III.3.1 Paramètres de maille et stabilité des phases :

Afin d'avoir une idée de la stabilité et de la pression de transition de phase, nous avons utilisé l'équation habituelle d'enthalpie ($H = E + PV$) estimée à $T = 0$ K. La figure (III.2) illustre nos enthalpies calculées (H) en fonction de pression (P) dans les structures de zircon et de scheelite pour le composé SrMoO_4 . En général, la transition de phase structurale se produit lorsque l'enthalpie de la phase de pression inférieure coïncide avec une autre phase à une pression plus élevée.

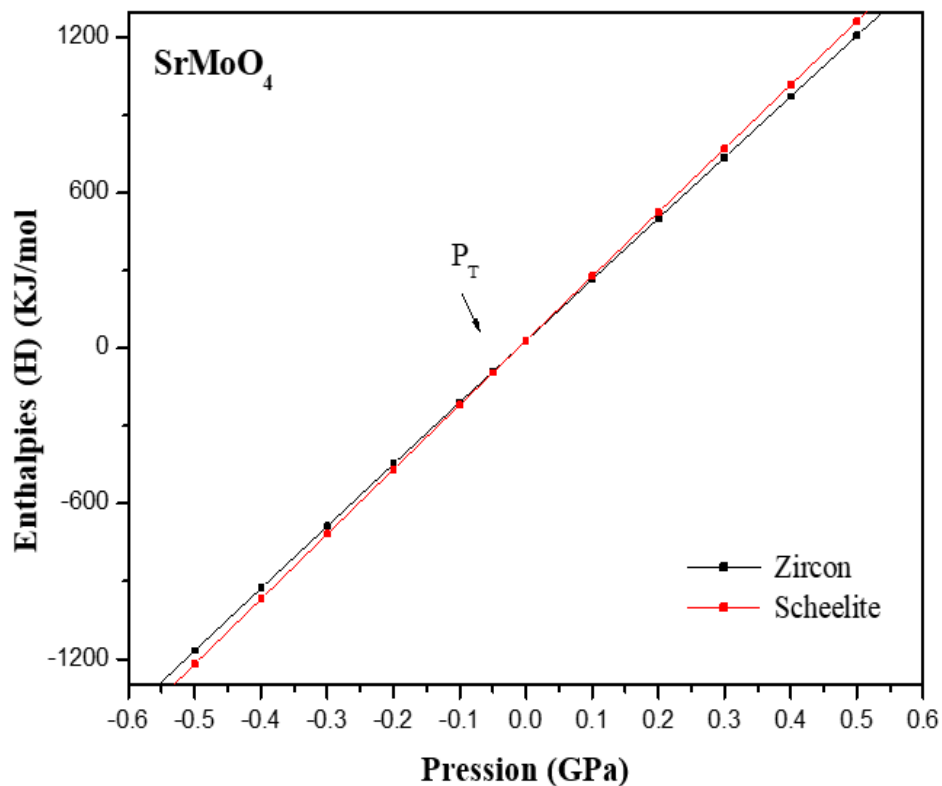


Figure III.2: Les enthalpies calculées en fonction de la pression dans les structures de phase zircon et scheelite pour SrMoO_4 .

Le point de croisement entre les deux courbes donne le point critique pour la transition de phase. La pression de transition de phase correspondante se trouve autour de la pression négative (-0,05 GPa) Comme on le voit sur la figure (III.2). Selon ces résultats, nous avons constaté que la pression de transition de phase PT des structures de zircon à scheelite se produit à des pressions négatives dans le molybdate d'intérêt. Ceci est cohérent avec les résultats rapportés par Errandonea et al [5] et Knittle et al [6] sur certains orthotungstates comme SrWO_4 et CaWO_4 pour lesquels ils expliquent le fait qu'à des volumes expansés et à des pressions « négatives » correspondantes, la structure en zircon devient plus stable que la structure de type scheelite.

Deuxièmement, en utilisant l'approximation GGA, nous avons optimisé les paramètres internes u , v et w (Tableau III.1) et nous avons évalué l'énergie totale du système pour différentes valeurs de (c/a) (figure III.3) à volume constant avec les paramètres internes d'équilibre déjà déterminés (Tableau III.1) par le choix d'une équation qui doit être ajustée aux points $E_{\text{tot}}(c/a)$ calculés. Pour cela, nous avons traité l'ajustement parabolique (polynomial) dont l'équation est prise au second ordre, c'est à dire:

$$E\left(\frac{c}{a}\right) = A + B\left(\frac{c}{a}\right) + D\left(\frac{c}{a}\right)^2 \quad (\text{III-1})$$

Où A, B, D sont des constantes à déterminer. Le minimum de la fonction $E(c/a)$ est dérivé à partir de la condition :

$$\frac{\partial E(c/a)}{\partial (c/a)} = 0 \quad (\text{III-2})$$

qui donnera par conséquent le rapport d'équilibre c/a pour les paramètres d'équilibre interne u , v et w .

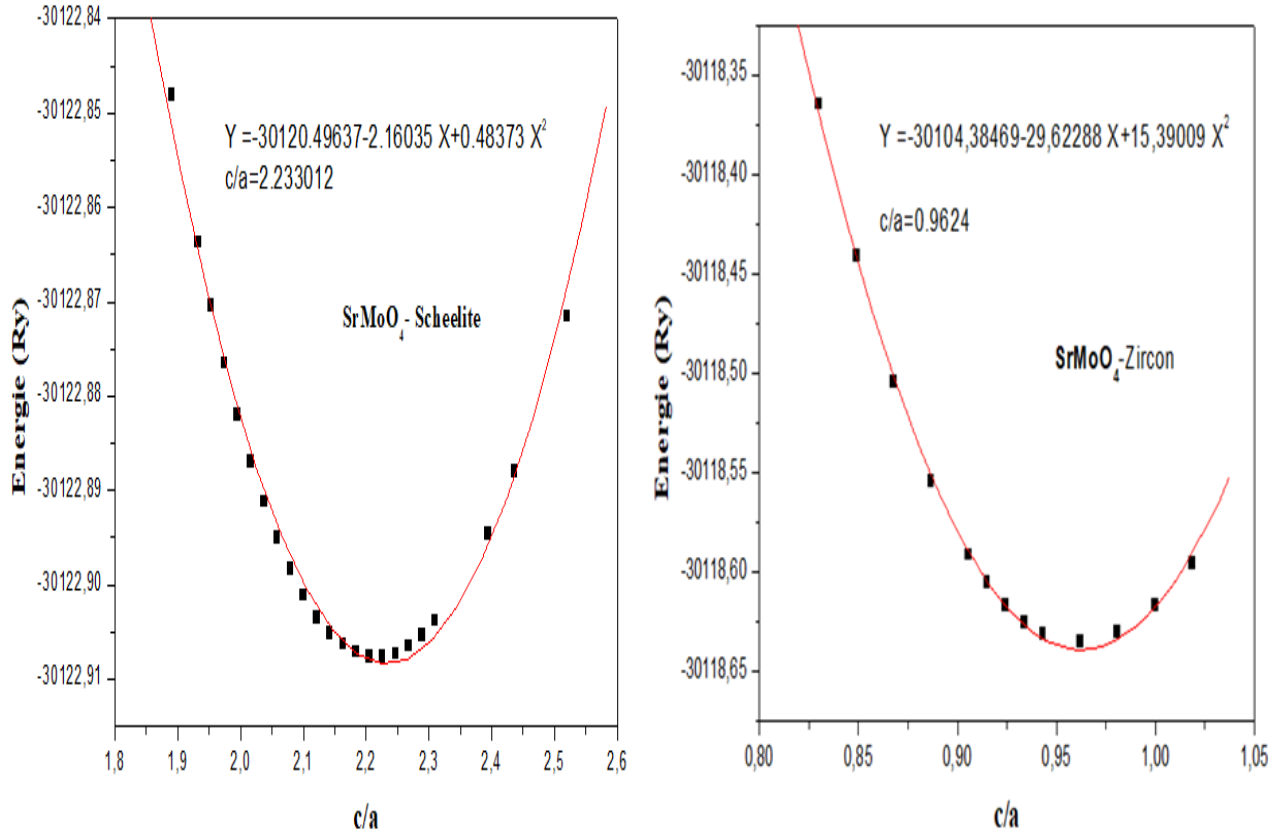


Figure III.3: Variation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) du matériau SrMoO₄ dans les phases zircon et scheelite.

Finalement, pour déterminer le paramètre du réseau d'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 , et sa dérivée B' , on a effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs volumes (figure III.4). Les résultats obtenus sont ajustés à l'équation d'état de Murnaghan [7] (EOS) qui donne un très bon fit de l'énergie en fonction du volume. Elle est donnée par l'expression suivante:

$$E(V) = E_0(V) + \frac{B_0}{B'_0(B'_0-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad (III-3)$$

où E_0 est l'énergie totale au volume d'équilibre. Sont donner par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. B et B' dénotent le module de compression et sa dérivé.

Le module de compression B_0 est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III-4)$$

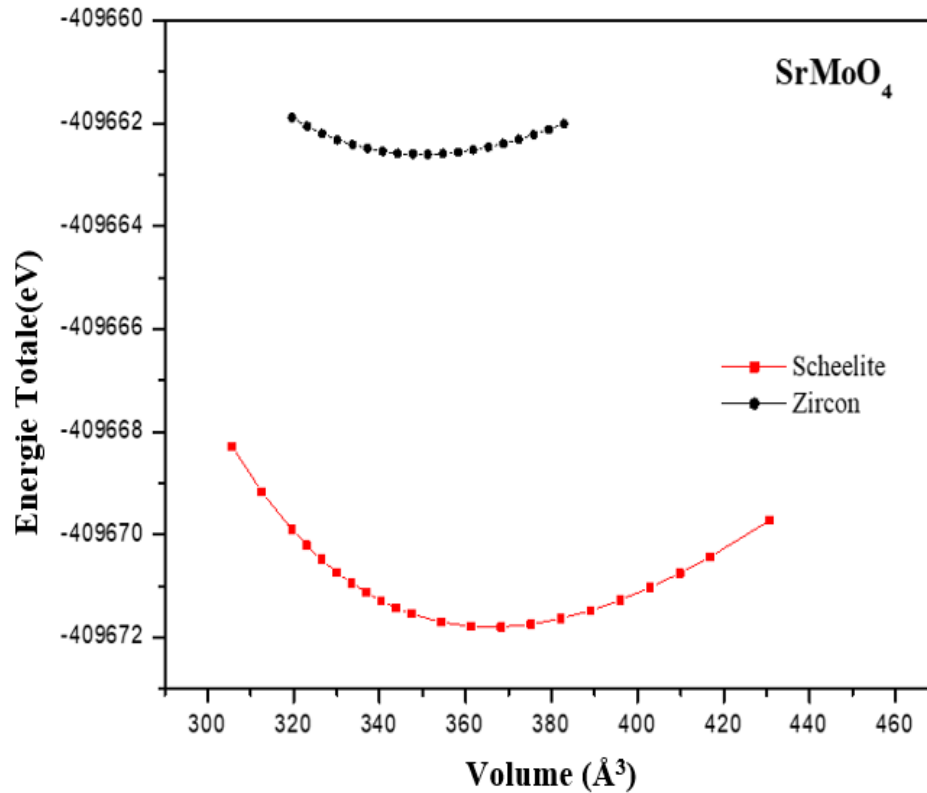


Figure III.4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume des deux structures des phases zircon et scheelite pour le SrMoO₄.

La figure III.4 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume, on remarque que la structure de type scheelite est la plus stable par rapport à la structure de type zircon car elle a une énergie minimale.

Les paramètres structuraux de l'état fondamental obtenus pour les phases de zircon et de scheelite, y compris le volume à pression nulle, les paramètres de réseau (a et c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée de pression (B'), sont résumés dans le tableau III.1 et comparés aux résultats expérimentaux et théoriques existants.

Structure de type Scheelite									
u	v	w	c/a	$V(\text{Å}^3)$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'	Ref
0.242	0.108	0.045	2.233	365.954	5.472	12.219	78.638	4.834	Nos calculs
0.237	0.1113	0.0433		359.492	5.448	12.112	74.7	4	[8] Théo
-	-	-		349.780	5.394	12.020	-	-	[9] Expt
-	-	-		346.992	5.379	11.989	-	-	[10]Expt

structure de type Zircon									
u	v	w	c/a	$V(\text{Å}^3)$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B'	Ref
0	0.0554	0.1724	0.9624	349.931	7.137	6.869	72.788	4.769	Nos calculs

Tableau III.1: Nos paramètres structuraux optimisés de SrMoO₄ dans les deux structures de phase scheelite et zircon comparé avec des données théoriques et expérimentales disponibles [8-10].

Nos résultats affichés dans le tableau ci-dessus montrent que pour la structure de type scheelite nos paramètres de cellules unitaires calculés sont en bon accord avec les résultats obtenus par Errandonea et al. [11,8], mais elles sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales trouvées par Silva et al [9], et également rapporté par Sczancoski [10]. De plus, dans la structure scheelite, la valeur du module de compressibilité de 78,638 GPa pour SrMoO₄ obtenue ici est légèrement supérieure aux valeurs théoriques disponibles de 74,7 GPa rapportées par Errandonea et al. [11,8]. Ce petit écart s'inscrit bien dans les erreurs systématiques typiques signalées dans les calculs des premiers principes. A notre connaissance, il n'y a pas d'étude antérieure similaire sur la structure de phase de zircon de ce composé à l'étude. Par conséquent, nos paramètres EOS pour cette phase particulière devraient être traités comme des estimations théoriques entièrement nouvelles (tableau III.1).

III.4 Propriétés électroniques:

III.4.1 Structure de bande:

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier; seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Une zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner Seitz d'un réseau réciproque. Le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine est appelés première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin prend la forme de type tétragonal centré sur le corps pour les structures à la fois en scheelite et en zircon comme le montre la figure III.5.

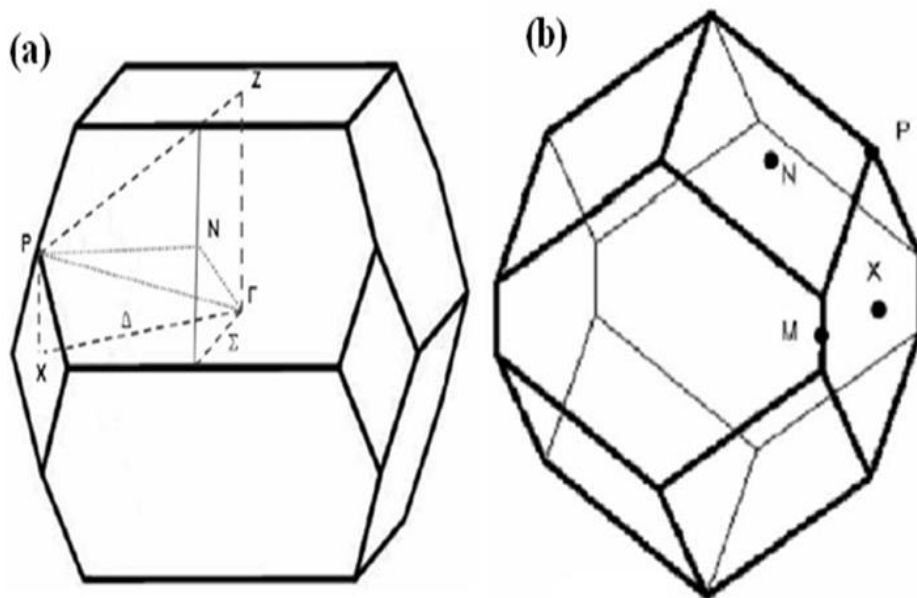


Figure III.5: La zone de Brillouin tétragonale centrée pour les structures scheelite (a) et zircon (b)

Afin d'explorer les caractéristiques de la structure de bande électronique du composé choisi SrMoO_4 dans les structures de phase zircon et scheelite, nous avons calculé les structures de bande et la densité d'énergie des états en utilisant l'approche mBJ associée au GGA. La figure III.6 (a-b) montre la structure de bande de SrMoO_4 calculée dans les structures de type scheelite et zircon. L'énergie de Fermi (E_F) est fixée à zéro. A partir des courbes de dispersion d'énergie électronique on peut voir que les distributions des bandes sont assez similaires en énergie dans les deux structures de phase en raison des similitudes étroites entre les structures de type zircon et scheelite. De plus, on peut remarquer que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point Γ dans les structures de type scheelite et zircon. Ainsi, le composé étudié possède une bande interdite directe montrant un comportement semi-conducteur de valeurs égales respectivement à 4,30 eV et 2,18 eV pour les structures de type scheelite et zircon.

En ce qui concerne la structure de bande de la phase scheelite, nous collectons dans le tableau III.2 les valeurs d'énergie à différents points k de haute symétrie et les valeurs des gaps énergétiques évaluées avec le potentiel d'échange mBJ pour le composé SrMoO_4 ainsi que les valeurs théoriques et expérimentales précédemment déterminées [8-9].

Nous notons une caractéristique importante que notre énergie de bande interdite ($E_g = 4,30$ eV) montre un très bon accord avec la valeur de 4,20 eV trouvée par Erandonea et al [8] utilisant à la fois la spectroscopie Raman et des expériences d'absorption optique. La valeur est surestimée par les calculs ab initio (5,35 eV) effectués par le même auteur [8]. Ces différences entre les calculs théoriques et les expériences sont typiques des calculs DFT. Silva et al [9] ont utilisé la spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible et ont obtenu une bande interdite optique caractéristique allant de 4,171 eV à 4,359 eV qui concordent également très bien avec notre estimation théorique. Silva et al [9] ont synthétisé des poudres SrMoO_4 monophasées et cristallines par la méthode de complication EDTA-Citrate.

Dans le même tableau III.2, nous avons divulgué nos énergies électroniques calculées pour la structure de phase de zircon. Il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques disponibles dans la littérature pour la bande interdite de SrMoO_4 à comparer avec nos valeurs théoriques dans la structure de type zircon.

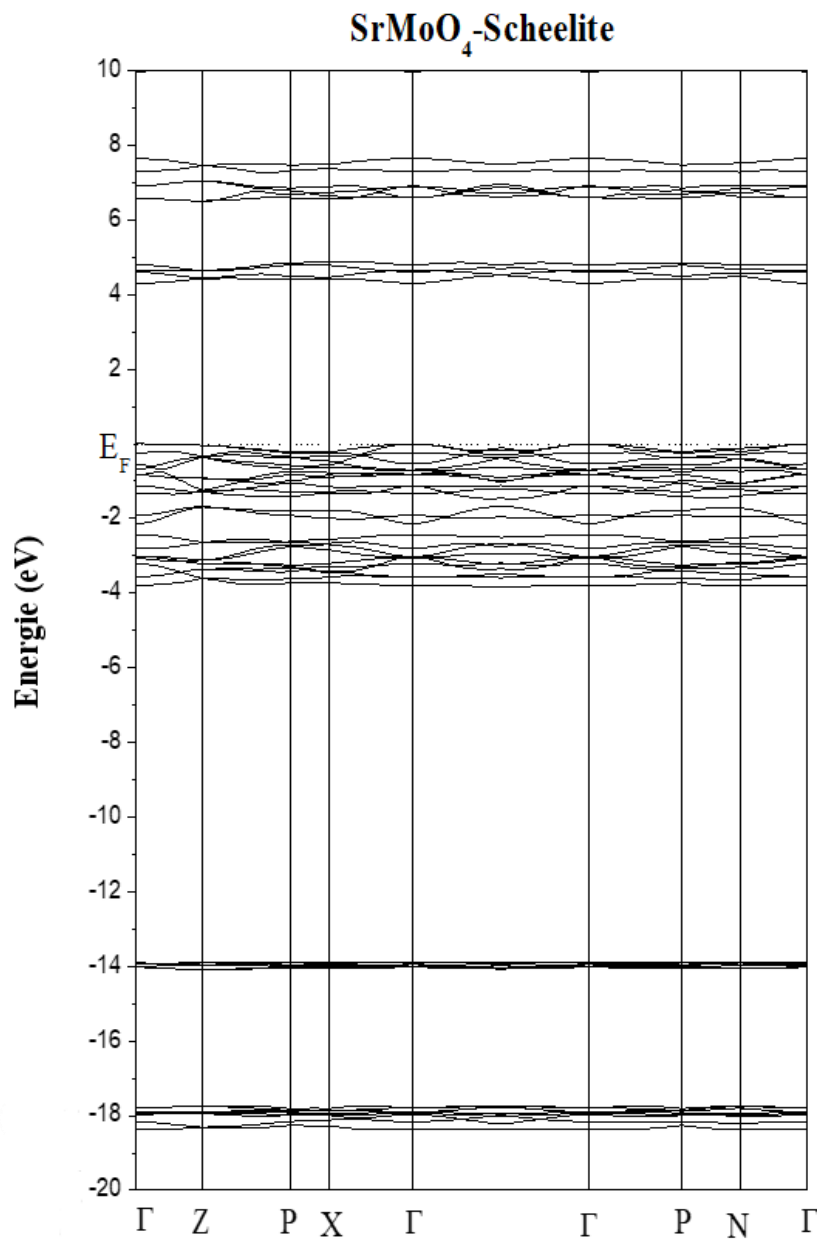


Figure III.6-a: Bandes d'énergie électronique pour SrMoO₄ dans la structure Scheelite le long des directions de haute symétrie.

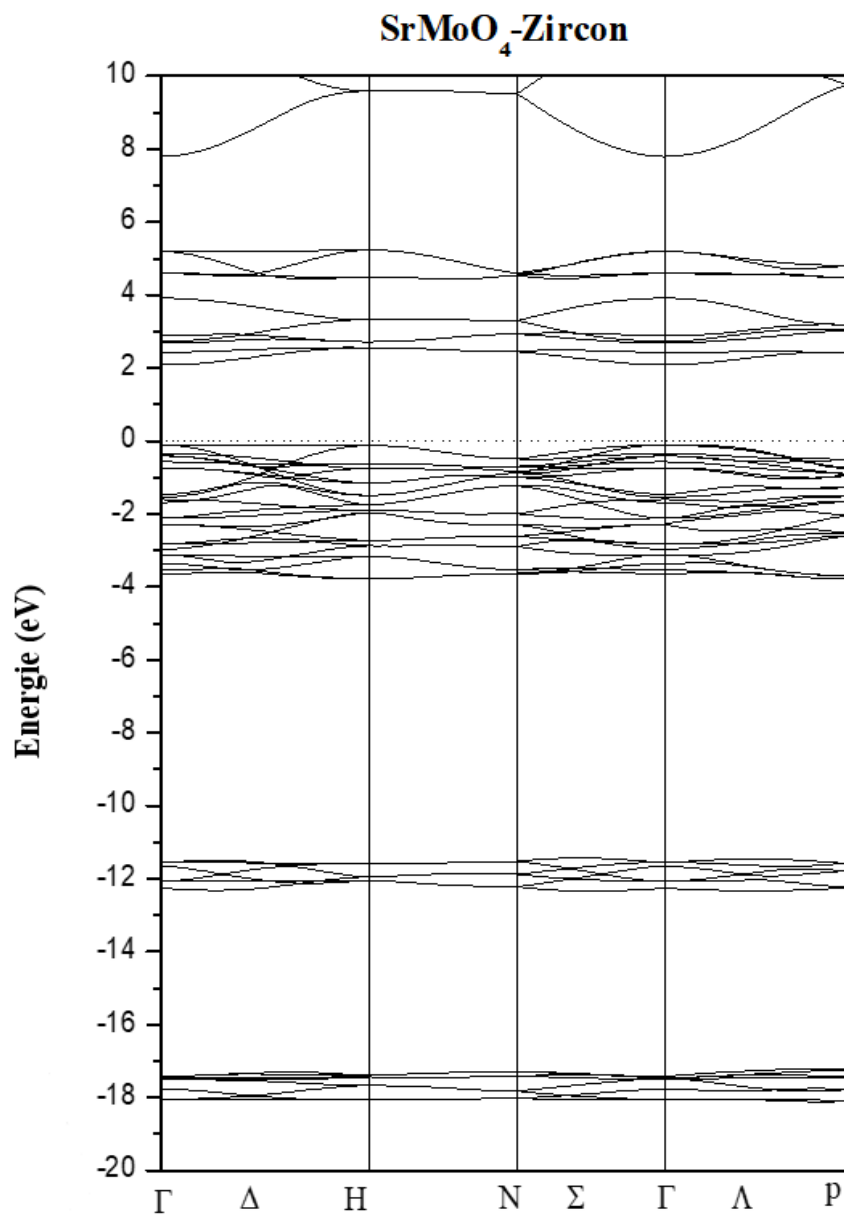


Figure III.6-b: Bandes d'énergie électronique pour SrMoO₄ dans la structure de zircon le long des directions de haute symétrie.

structure de type Scheelite	<i>k-point</i>	Γ	Z	P	X	N
	<i>Max BV</i>	0.00	-0.03	-0.22	-0.22	-0.11
	<i>Min BC</i>	4.30	4.43	4.40	4.41	4.49
	Nos calculs de Gap (E_g)			autre calculs		
	4.30 mBj			5.35 [8] Theo		
				4.20 [8] Expt		
			4.171-4.359 [9] Expt			
structure de type Zircon-	<i>k-point</i>	Γ	H	N	P	
	<i>Max BV</i>	-0.10	-0.12	-0.48	-0.51	
	<i>Min BC</i>	2.08	2.09	2.44	2.43	
	Nos calculs de Gap (E_g)			autre calculs		
	2.18 mBj			-		

Tableau III.2: Les énergies aux différents points de haute symétrie k correspondant au maximum de la bande de valence (max BV) et au minimum de la bande de conduction (min BC) et les valeurs des gaps énergétiques évaluées avec le potentiel d'échange mBJ associé pour le composé SrMoO₄ dans les structures de phase scheelite et zircon.

III.4.2 La densité d'états électronique :

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique des bandes, nous avons calculé la densité totale et orbitale des états (DOS) par l'approximation mBJ pour le composé SrMoO₄ dans les structures de phase scheelite et zircon (figure III.7 et figure III.8).

Premièrement, pour la structure de phase scheelite, nous pouvons distinguer quelques régions de valence importantes; la première bande de valence est située entre -19 eV et -17 eV dans laquelle se trouve la contribution des orbitales 4p de Molybdène avec une forte contribution du pic 2s de l'oxygène. La deuxième bande de valence entre -15 eV et -13 eV provient des états p de strontium et elle est bien séparée des autres bandes. La troisième bande de valence entre -4 eV et 0 eV est principalement dominée par les états 2p des atomes d'oxygène. Par contre, la partie inférieure de la bande de conduction est principalement composée d'états électroniques associés aux orbitales 4d de Molybdène. La densité d'états totale et partielle (DOS) de SrMoO_4 dans la structure de phase scheelite est en bon accord avec celles obtenues par Errandonea et al. [8].

Semblable à la structure de phase de scheelite, approximativement les mêmes contributions des différents états électroniques se trouvent dans la structure de phase de zircon comme illustré sur la figure III.8 pour le composé étudié (SrMoO_4). Nous pouvons voir clairement que le haut de la bande de valence est principalement formé par les orbitales 2p d'oxygène, et que le bas des bandes de conduction est principalement constitué des états 4d de Molybdène. Des mélanges de certains des états s des atomes de Molybdène sont apparemment observés au sommet de la bande de valence. Le pic à -14 eV pour la phase scheelite et à -12 eV pour la phase zircon est lié aux états 4p de Strontium tandis que le pic 2s d'oxygène est situé à environ -18 eV pour les deux phases. Ces similitudes dans la structure DOS entre les deux phases reflètent les distributions atomiques proches dans les structures cristallines de type zircon et scheelite.

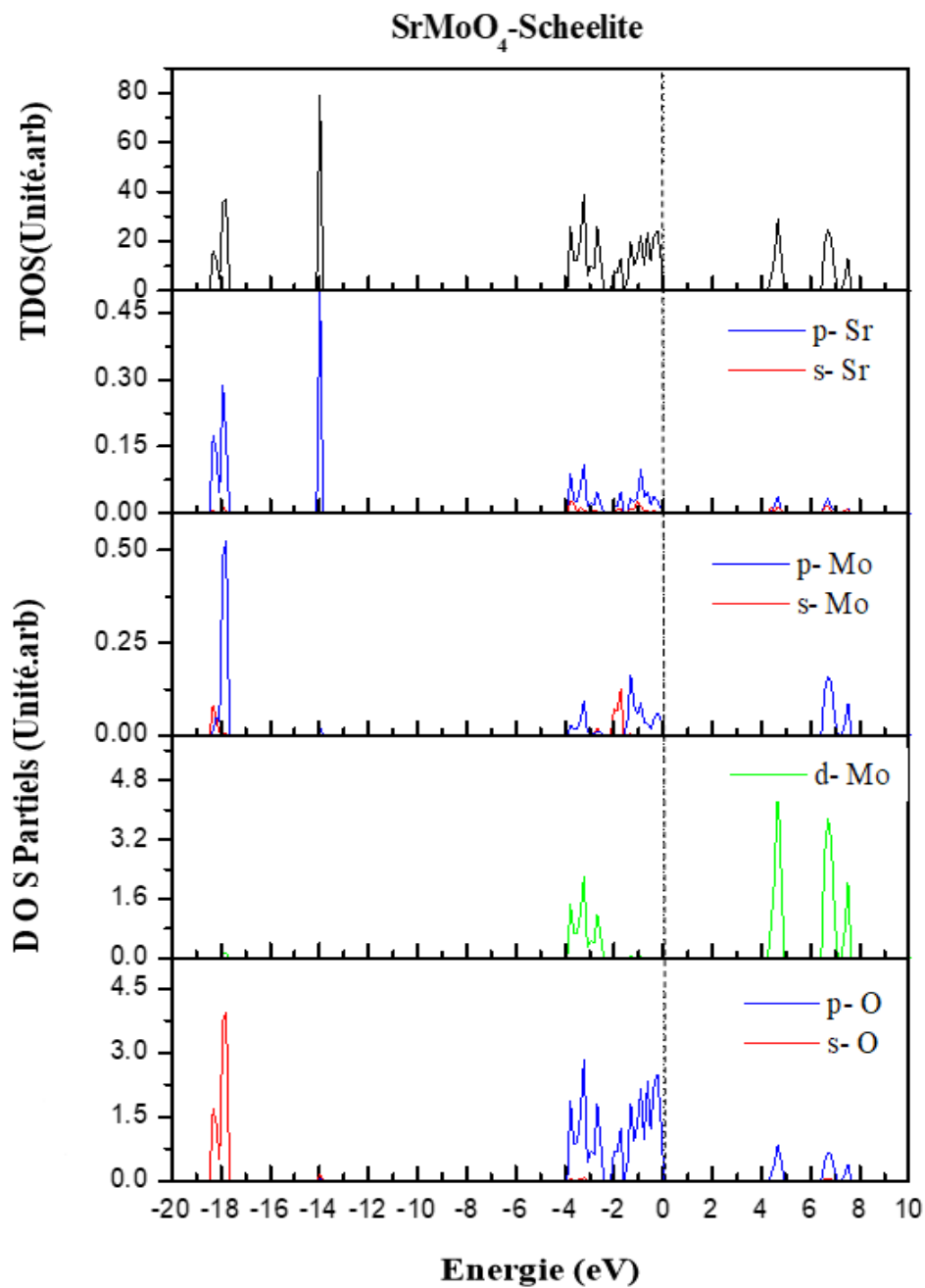


Figure III.7: Densité d'états totale et partielle pour SrMoO₄ dans la structure Scheelite

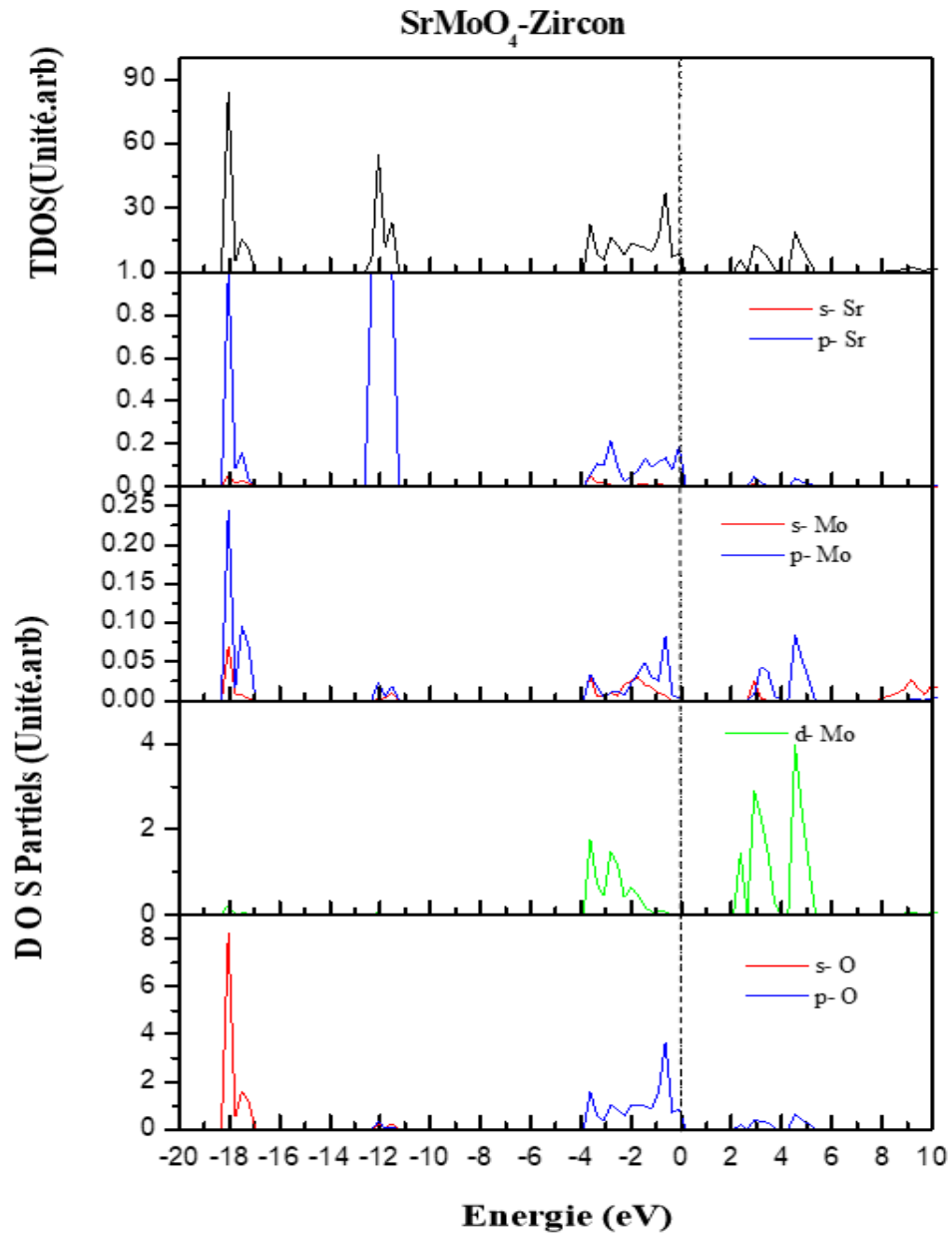


Figure III.8 : Densité d'états totale et partielle pour SrMoO₄ dans la structure Zircon.

III.5 Propriétés optiques:

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. En effet, lors de l'interaction d'une onde avec un matériau, la réponse du matériau est gouvernée par sa fonction diélectrique complexe (permittivité) ϵ . La connaissance de la constante diélectrique permet de calculer les différentes fonctions optiques telles que l'indice de réfraction, la réflectivité... etc

III.5.1 Rappel théorique : III.5.1.1 la fonction diélectrique

La réponse linéaire d'un composé à une onde électromagnétique incidente est déterminée par la fonction diélectrique complexe exprimée comme suit:

$$\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}_1(\omega) + i \mathcal{E}_2(\omega) \quad (\text{III-12})$$

Ceci est lié à l'interaction des photons avec les électrons [12]. La partie imaginaire $\mathcal{E}_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pourrait être calculée à partir des éléments de la matrice d'impulsion des transitions optiques entre les fonctions d'ondes électroniques occupées et inoccupées [13-16]:

$$\mathcal{E}_2(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{\Omega \epsilon_0} \times \sum_{i \in c, f \in v} \sum_k |\langle \Psi_k^c | \hat{\mu}, r | \Psi_k^v \rangle|^2 \delta[E_k^c - E_k^v - \hbar\omega] \quad (\text{III-13})$$

Avec : « e » est la charge de l'électron et Ω est le volume du cristal et Ψ_k^c et Ψ_k^v sont les fonctions d'onde de la bande de conduction (BC) et de la bande de valence (BV) à k, respectivement.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\mathcal{E}_1(\omega)$ peut être évaluée à partir de la partie imaginaire $\mathcal{E}_2(\omega)$ via les relations de Kramers – Kronig et qui est donnée par [13-16]:

$$\mathcal{E}_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \mathcal{E}_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III-14})$$

Toutes les autres propriétés optiques y compris l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité et le coefficient d'absorption peuvent être calculées directement à partir de $\mathcal{E}_1(\omega)$ et $\mathcal{E}_2(\omega)$ [13-16].

III.5.1.2 L'indice de réfraction :

Une autre grandeur complexe liée à ϵ est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction complexe qui est égale à :

$$\begin{cases} \epsilon = N^2 \\ N = n + ik \end{cases} \quad (\text{III-15})$$

Où « n » est l'indice de réfraction et « k » est le coefficient d'absorption

Il est possible de relier les parties réelles et imaginaires entre elles selon les formules suivantes:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{III-16})$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (\text{III-17})$$

Et de la même façon on peut avoir les relations suivantes : [17-29]

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III-18})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III-19})$$

III.5.1.3 Le coefficient de réflexion :

Autre grandeur optique très intéressante qui peut être déduite de l'indice complexe c'est le coefficient de réflexion R . Ce paramètre important caractérise la partie d'énergie réfléchi à l'interface du solide, il est défini par la relation suivante :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 - k^2} \quad (\text{III-20})$$

Où :

N : est l'indice de réfraction complexe

n : est l'indice de réfraction.

k : est le coefficient d'extinction

III.5.2 Résultats :

Toutes les propriétés optiques sont calculées à la constante du réseau de l'équilibre théorique en utilisant l'approximation mBj pour une énergie jusqu'à 14 eV. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique sont illustrés sur les figures III.9 et figure III.10. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de cette fonction est directement liée à la Structure de bande du matériau et décrit son comportement absorbant.

III.5.2.1 Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique :

En raison de la symétrie tétragonale du composé SrMoO_4 , les fonctions diélectriques sont résolues pour deux composantes de polarisation de champ électrique $\epsilon^{//}(\omega)$ et $\epsilon^{\perp}(\omega)$. La composante $\epsilon^{//}(\omega)$ dite extraordinaire qui est parallèle à l'axe optique (c'est-à-dire l'axe $E // c$) et la seconde $\epsilon^{\perp}(\omega)$ dite ordinaire qui est perpendiculaire à l'axe optique (c'est-à-dire l'axe $E \perp c$). Tous les spectres calculés de la réponse optique linéaire sont déterminés le long des deux directions de polarisation et sont appelés [(ϵ_o, ϵ_e) (σ_o, σ_e) etc.].

La figures III.9 montre la partie réelle du spectre de fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ pour les énergies photoniques jusqu'à 14 eV.

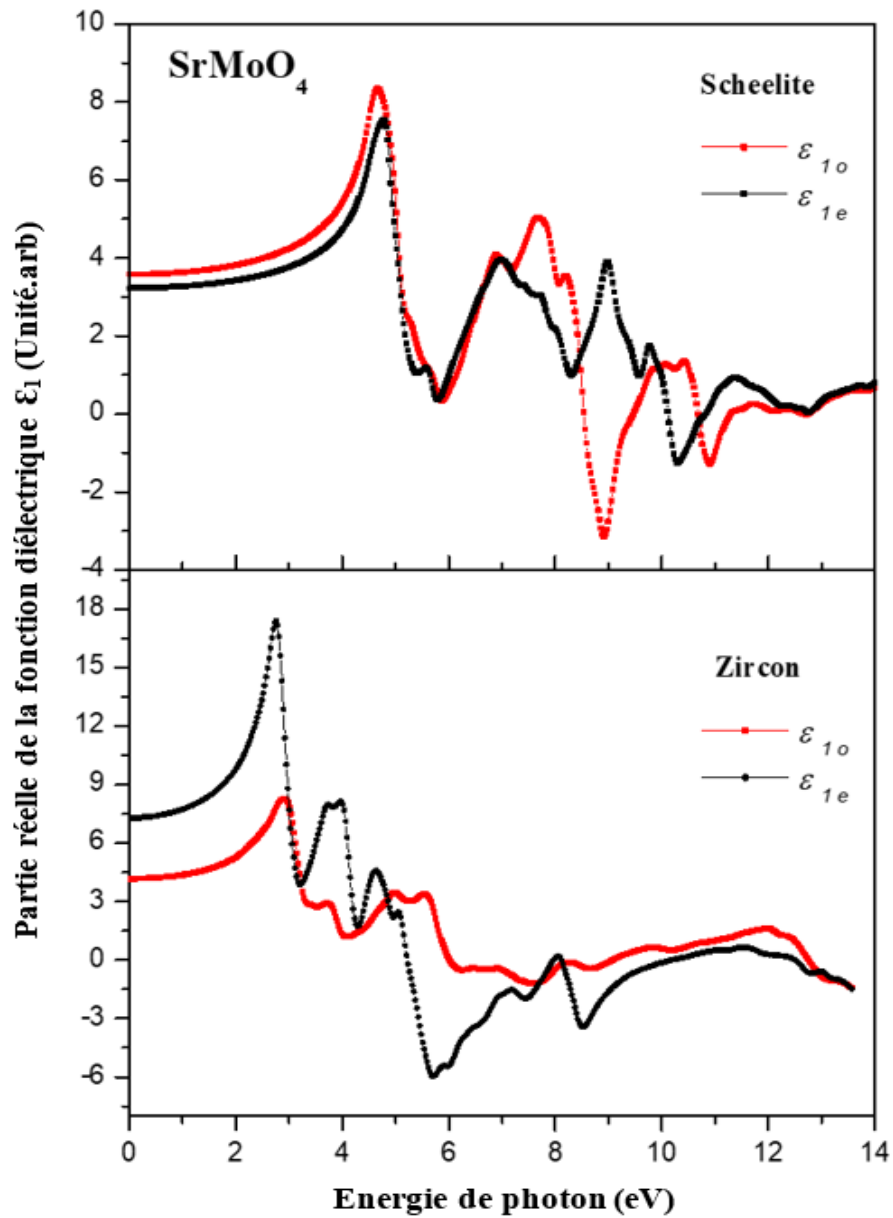


Figure III.9: Partie réelle calculée de la fonction diélectrique (dans les directions ordinaires et extraordinaires de polarisation de la lumière) pour SrMoO_4 dans les structures de phase Scheelite et Zircon.

Tous les spectres optiques présentent une anisotropie par rapport à la polarisation du champ électrique présentant une grande différence de (3.12) dans la phase zircon par rapport à celle dans la structure de phase scheelite (0.34). Sur la figure III.9, nous pouvons voir clairement que ces valeurs augmentent avec l'énergie et atteignent le maximum, puis diminuent et deviennent négatives à une certaine plage d'énergie où les ondes électromagnétiques incidentes sont fortement atténuées.

La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est une grandeur importante dans la conception de dispositifs optoélectroniques. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau III.3 pour le SrMoO_4 dans les structures en phase zircon et scheelite le long des directions ordinaires et extraordinaires.

	$\epsilon_{1o}(0)$	$\epsilon_{1e}(0)$	
Zircon	4.171	7.292	Nos calculs
Scheelite	3.578	3.231	Nos calculs
Réf (théorique)	3.575	3.229	[20]

Tableau III.3: La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ trouvé.

La figure III.10 illustre La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique du composé SrMoO_4 pour les deux phase zircon et scheelite.

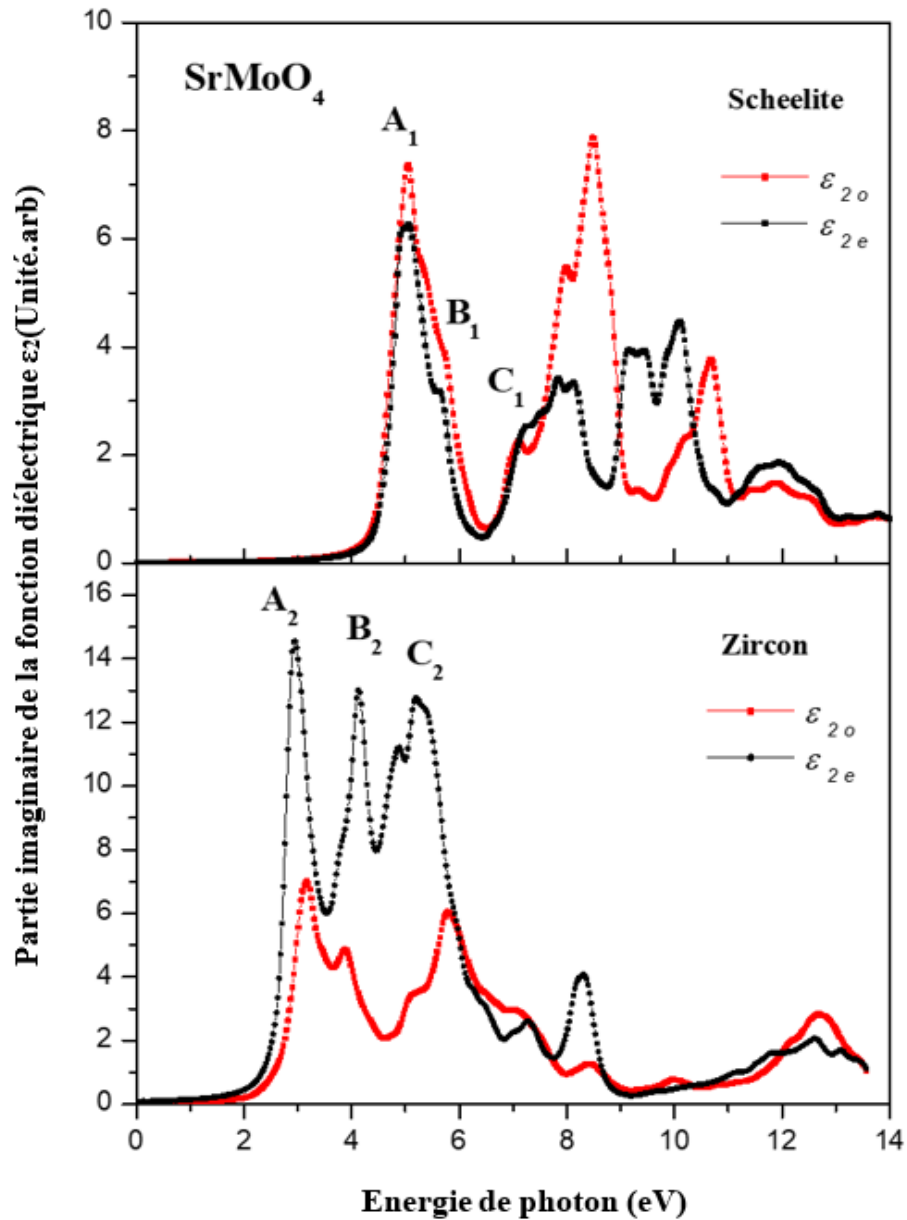


Figure III.10: Partie imaginaire calculée de la fonction diélectrique (dans les directions ordinaires et extraordinaires de polarisation de la lumière) pour SrMoO_4 dans les structures de phase Scheelite et Zircon.

L'anisotropie est également clairement visible à partir des spectres de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ (figure III.10) qui est plus grande dans la phase zircon que dans la phase scheelite dans les deux directions de polarisation de la lumière. L'analyse de ces courbes montre que la première transition de point critique se produit respectivement à environ 2 eV et 4 eV dans la structure de phase zircon et scheelite. Ces observations concernant le bord d'absorption fondamental sont cohérentes avec les structures de bande électronique calculées et les bandes interdites fondamentales trouvées pour SrMoO_4 dans les structures de type zircon et scheelite. Au-delà de ces énergies, la courbe augmente rapidement en raison de l'augmentation brusque du nombre de points contribuant à $\varepsilon_2(\omega)$. Les structures dans $\varepsilon_2(\omega)$ à différentes énergies de photons sont entièrement dues aux transitions optiques des états occupés dans la bande de valence aux états vides dans la bande de conduction.

Les pics les plus prononcés trouvés en particulier pour les rayons ordinaires sont d'environ 5,04 eV, 7,98 eV et 8,47 eV dans la structure de phase scheelite, tandis que dans la structure de phase zircon, des pics forts se trouvent dans des rayons extraordinaires aux énergies 2,95 eV, 4,12 eV et 5,21 eV. Dans le cas de la phase zircon, les pics observés du photon marqué A_2 , B_2 et C_2 sont dus au passage des états 2p de O aux états 4d de Mo, il en va de même pour les pics étiquetés A_1 , B_1 et C_1 pour les spectres de phase scheelite.

On peut remarquer que le spectre optique est différent allant de la structure de phase zircon à scheelite en raison de la transition de pression. Cette différence observée peut être principalement due à l'augmentation de la différence d'énergie entre les états de bande de conduction supérieure et inférieure lors du passage de la phase zircon ($E_g = 2,18$ eV) à la phase scheelite ($E_g = 4,30$ eV). De plus, les spectres de phase zircon commencent à des énergies proches de la région visible autour de 2-3 eV, ce qui peut conduire à l'émission dans la région visible permettant à ce composé d'agir comme un bon scintillateur, alors que pour la phase scheelite, les spectres commencent autour de 4-5 eV, qui est dans la région ultraviolet. A partir de ces résultats, on peut déduire que ce composé est le meilleur candidat pour la scintillation, et il est plus favorable pour la scintillation dans une phase de pression inférieure à la phase ambiante.

III.5.2.2 L'indice de réfraction :

Les spectres d'indice de réfraction calculés sont représentés sur la figure III.11 dans les deux directions; ordinaire (\perp à l'axe c) et extraordinaire (\parallel à l'axe c) pour les deux structures.

Les valeurs de l'indice de réfraction statique sont rassemblées dans le tableau III.4 dans les deux directions ordinaire et extraordinaire. Ces valeurs en phase zircon sont supérieures à celle de la phase (scheelite).

Les valeurs obtenues pour la structure de type scheelite sont en bon accord avec celles calculées par Gueffaf et al [20]. Dans le tableau III.4, nous avons également présenté la différence entre les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire qui correspondent au paramètre de biréfringence à énergie photonique nulle. L'analyse de ces valeurs révèle que SrMoO_4 présente une biréfringence négative dans la structure de phase scheelite et une biréfringence positive dans la phase zircon. Cela suggère que ce composé peut être un candidat potentiel pour la deuxième génération d'harmoniques, en particulier dans la région UV lointaine du spectre électromagnétique.

	$n_o(0)$	$n_e(0)$	Δn	Ref
Zircon	2.042	2.700	0.658	Nos calculs
Scheelite	1.891	1.797	-0.094	Nos calculs
Réf (théorique)	1.95	1.89	-0.06	[20]

Tableau III.4: Nos indice de réfraction ($n(0)$) dans les deux directions dans les structures de phase scheelite et zircon pour le composé SrMoO_4 , et la différence entre les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire (Δn) comparés à la théorie [20].

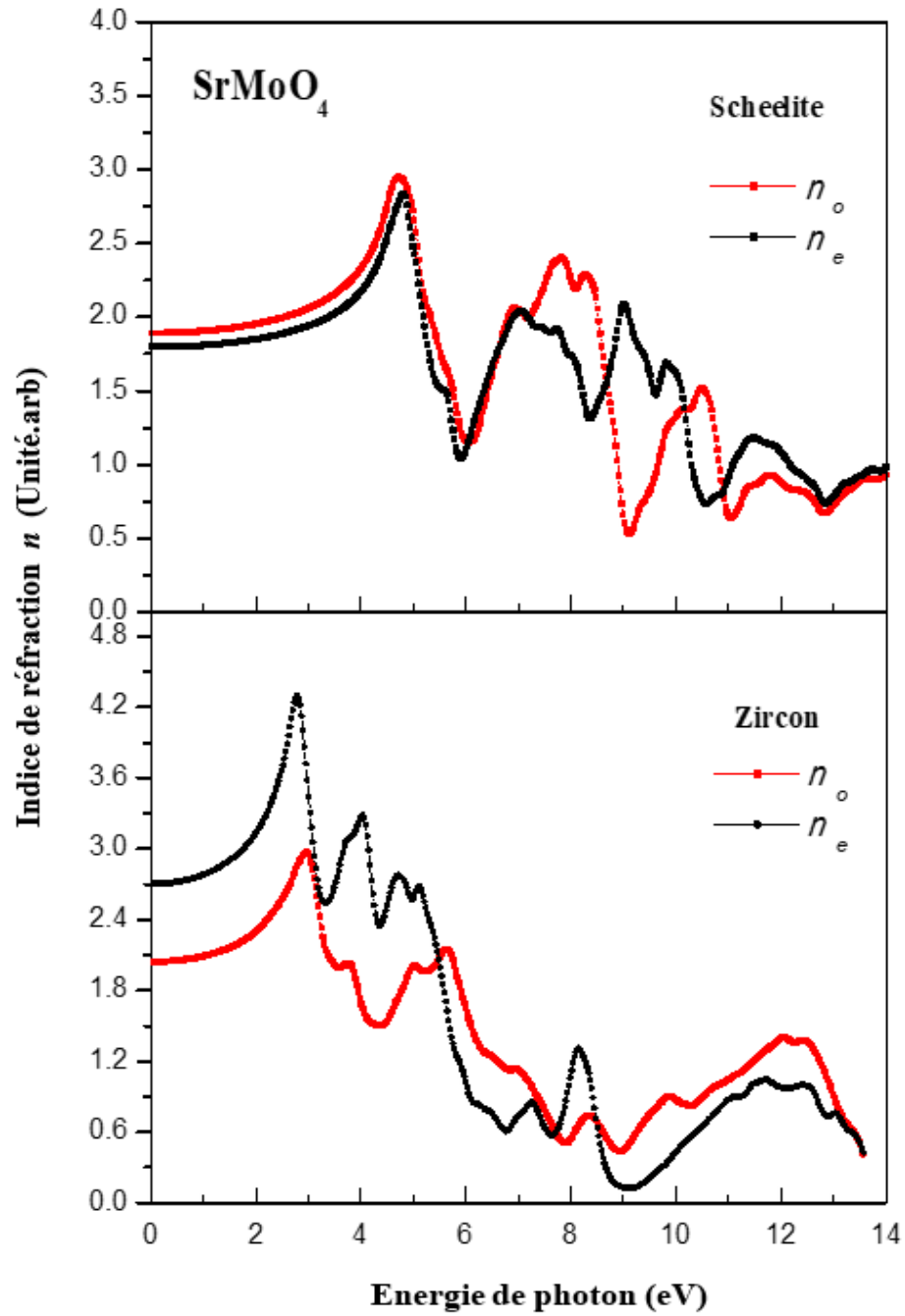


Figure III.11: Indice de réfraction $n(0)$ de SrMoO₄ à la phase ambiante (Scheelite) et à basse pression (Zircon) dans les deux sens de polarisation de la lumière.

III.5.2.3 La réflectivité:

La variation des spectres de réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique est illustrée sur la figure III.12. La réflectivité dynamique correspond au rapport des intensités des champs électriques incident et réfléchi.

D'après l'analyse, du spectre on peut voir qu'une grande anisotropie est toujours présente dans tous les spectres optiques, notamment en phase zircon qu'en phase scheelite. Dans le domaine des basses énergies (jusqu'à 2 eV en zircon et jusqu'à 4 eV en phase sheelite), les courbes de réflectivité sont presque plates pour ce composé dans les deux sens de polarisation de la lumière (ordinaire et extraordinaire). De plus, les courbes montrent les premiers points critiques optiques A_1 , B_1 et C_1 en phase ambiante (Scheelite) autour de 4 eV à 7 eV, et A_2 , B_2 et C_2 à basse pression (Zircon) autour de 2 eV à 5 eV. Ces points donnent le seuil des transitions optiques directes entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) qui sont connues comme le bord d'absorption fondamental en raison de la transition électronique induite par les photons entre les états 2p-O et 4d-Mo.

En comparaison, nos calculs incluant GGA avec l'approche mBJ pour tous les paramètres optiques présentés dans ce travail sont plus complets que ceux présentés précédemment par Gueffaf et al [20] où les auteurs ont utilisé des calculs de pseudo-potentiel d'onde plane pour étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés SrMoO_4 et SrWO_4 .

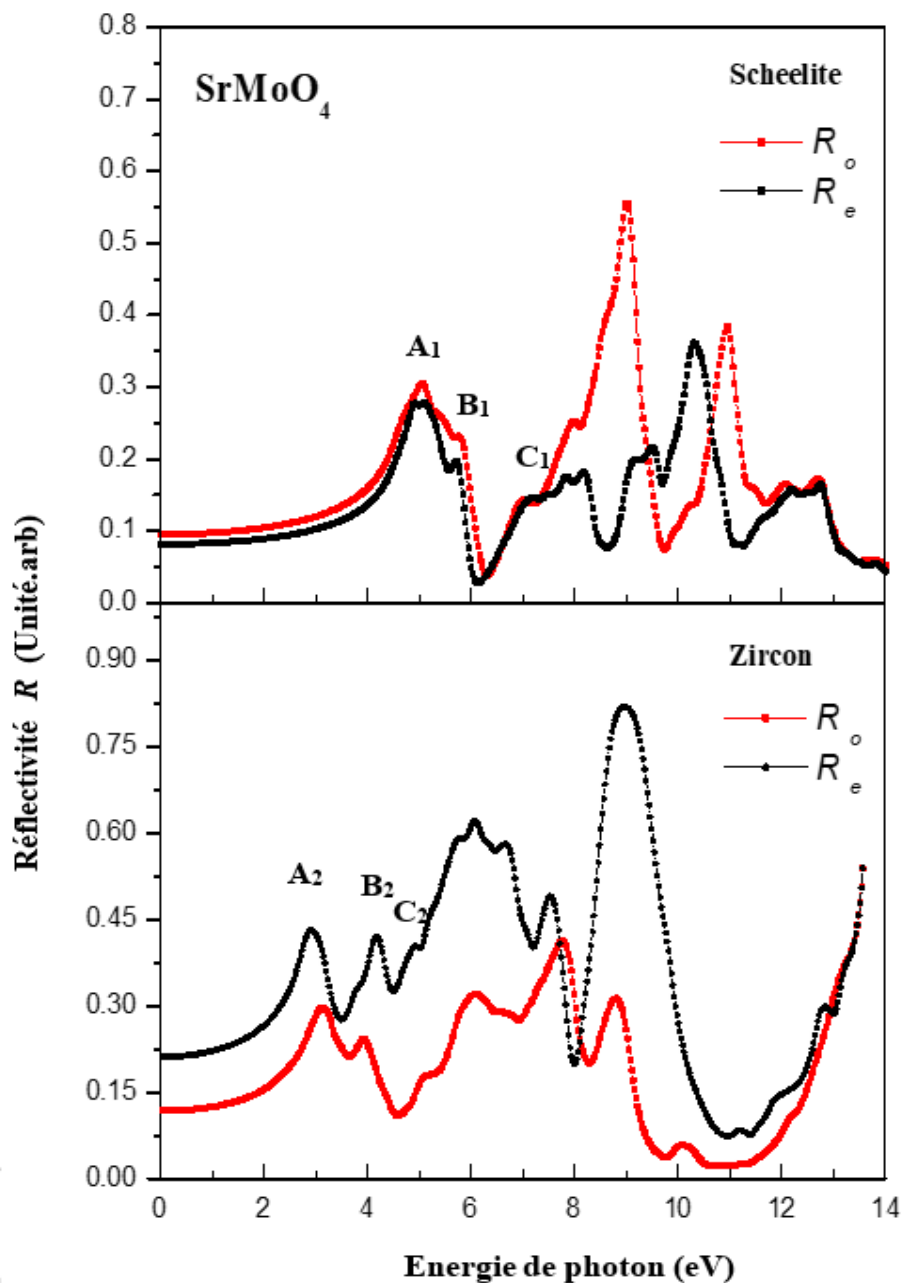


Figure III.12 : Spectres de réflectivité de SrMoO_4 à la phase ambiante (Scheelite) et à basse pression (Zircon) dans les deux sens de polarisation de la lumière (ordinaire et extraordinaire).

III.6 Propriétés thermodynamiques:

La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes.

Il est connu que les atomes s'organisent dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à $T=0K$, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et la quanta d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons) [21].

Pour étudier les propriétés thermodynamiques à haute pression et température d'un matériau on utilise le programme de Gibbs. Le programme de Gibbs est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye [22-24], dans lequel la fonction Gibbs hors équilibre $G^*(V; P; T)$ s'écrit comme suit:

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\Theta_D; T] \quad (\text{III-5})$$

où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, PV correspond à la condition de pression hydrostatique constante, Θ_D est la température de Debye et A_{vib} est le terme vibrationnel qui peut être écrit en utilisant le modèle Debye de la densité d'états de phonons comme [23,24]:

$$A_{vib}[\Theta_D; T] = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{III-6})$$

Où « n » est le nombre d'atomes par unité de formule, $D(\theta / T)$ représente l'intégrale de Debye, et pour un solide isotrope, θ est exprimé par [23]:

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III-7})$$

« M » étant la masse moléculaire par maille élémentaire, k est la constante de Boltzmann et B_s le module de volume adiabatique, approximé par la compressibilité statique [23]:

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III-6})$$

$f(\sigma)$ est la fonction de mise à l'échelle qui dépend du coefficient de Poisson σ et qui est donnée par :

$$f(\sigma) \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21+\sigma}{31-2\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{11+\sigma}{31-\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III-7})$$

Où σ est le coefficient de Poisson.

La capacité thermique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par [23] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III-8})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III-9})$$

où γ est le paramètre de Grüneisen, et B_T est le module de volume isotherme et qui sont exprimés comme suit:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{III-10})$$

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right) \quad (\text{III-11})$$

Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye, les propriétés thermodynamiques sont déterminées dans la plage de température de 0 à 1000 K sans tenir compte des effets de pression (le $P = 0$ GPa). La relation entre le volume et la température du matériau en discussion (SrMoO_4) est représentée sur la figure III.13.

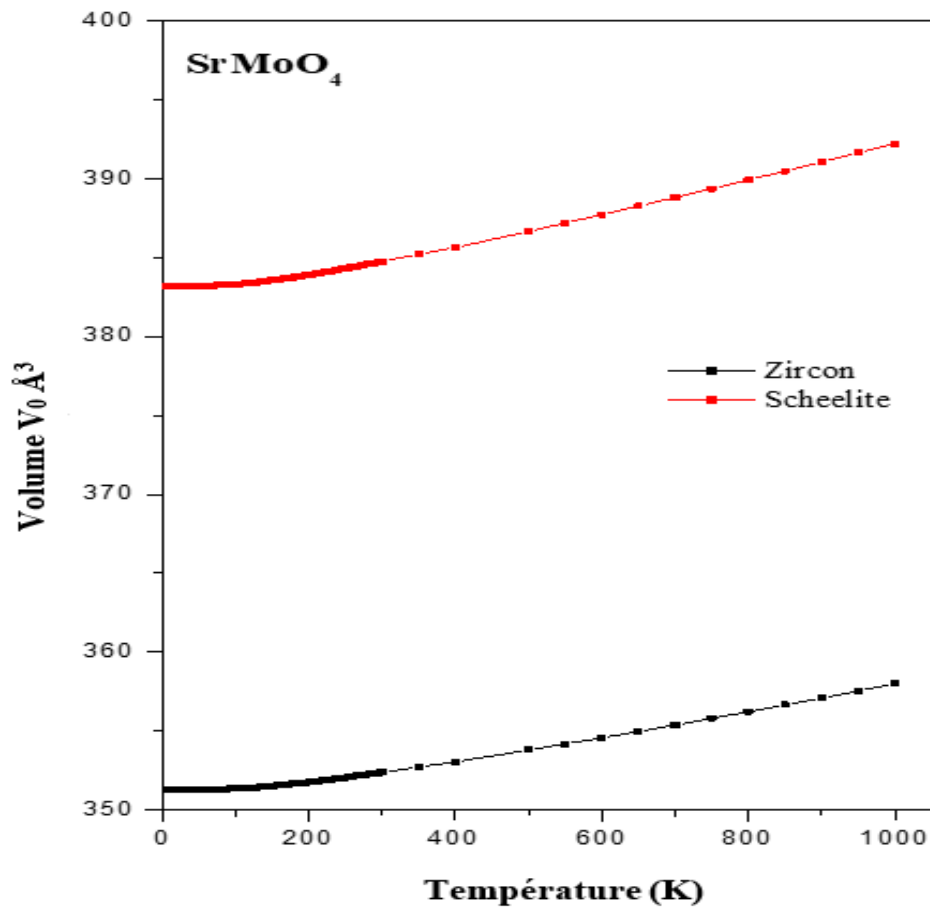


Figure III.13: Variation du volume en fonction de la température à $P = 0$ GPa pour les deux phases zircon et scheelite du composé SrMoO_4 .

D'après ces résultats, nous pouvons voir clairement que le volume V augmente légèrement avec l'augmentation de la température dans les deux phases. On peut remarquer que la différence entre le volume du zircon est moindre que celle du scheelite. Ceci est dû à la différence de pression de transition de phase qui conduit à une certaine différence dans les distributions de positions atomiques des atomes d'oxygène.

Généralement, l'anharmonicité est limitée à la dilatation thermique dans l'approche quasi-harmonique. La figure III.14 illustre le coefficient de dilatation thermique α_V à pression nulle avec une température variable pour le matériau SrMoO_4 dans les structures de type zircon et scheelite.

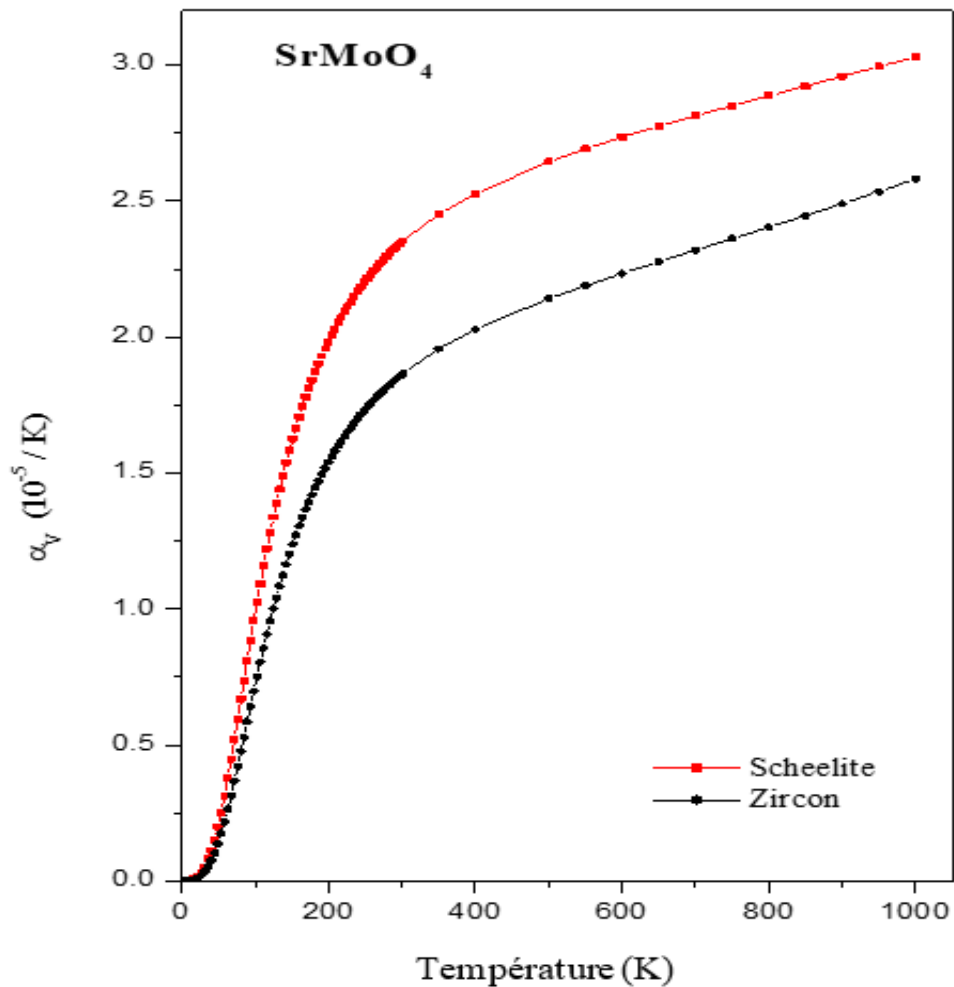


Figure III.14: dilatation thermique calculée (α_V) en fonction de la température à $P = 0$ GPa pour les deux phases zircon et scheelite du composé SrMoO₄.

Comme nous pouvons le voir clairement, le coefficient de dilatation thermique augmente avec la température puis converge vers une valeur presque constante à haute température dans les deux phases respectivement. Le coefficient de dilatation thermique de la structure de phase de scheelite est significativement plus élevé que celui de la phase de zircon. Ceci est dû à la différence entre les transitions de pression. Pour être précis, à 300 K et pression nulle, le coefficient de dilatation thermique volumique calculé α_V est de $2.354 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ en phase scheelite, et de $1.866 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ en phase zircon. Cette différence implique que la force de liaison globale parmi les atomes de SrMoO₄ dans la structure de type scheelite est plus faible que celle de la structure de type zircon.

La chaleur spécifique est une quantité importante pour comprendre les propriétés thermodynamiques des matériaux. Nous présentons sur la figure III.15 (a-b) les dépendances de température de la capacité thermique à pression constante (jusqu'à 300 K en C_p) et à volume constant (jusqu'à 1000 K en C_v) respectivement.

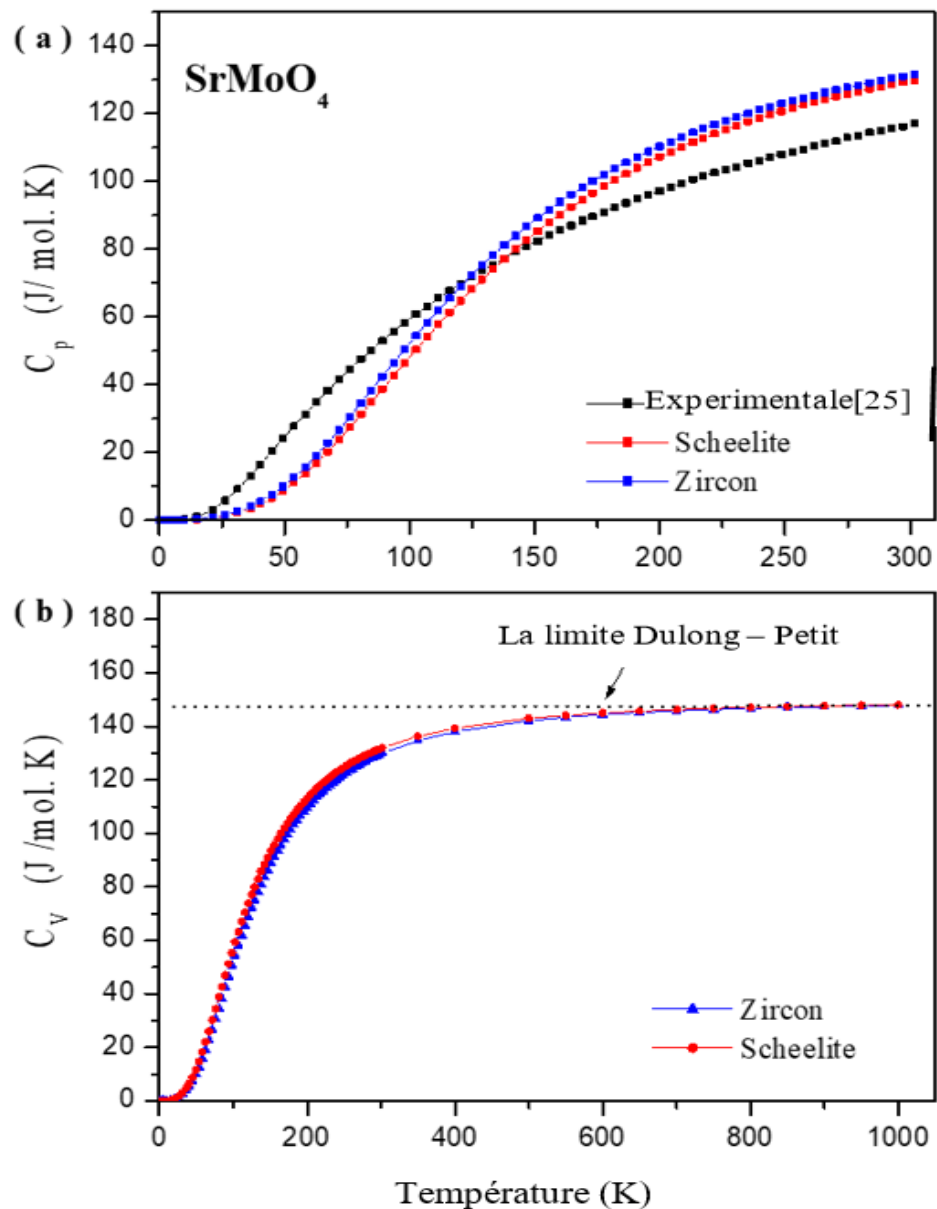


Figure III.15: Les capacités calorifiques spécifiques calculées [(a): C_p et (b): C_v] en fonction de la température à $P = 0$ GPa pour les deux phases zircon et scheelite du composé SrMoO₄, comparées aux données expérimentales tirées de la Réf [25] (a).

On peut voir clairement que les chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante augmentent très rapidement lorsque $T < 300$ K et à bas-T suivant la fameuse loi de Debye- T^3 .

La valeur calculée (129,85 J / mol.K) de la capacité thermique à pression constante C_p (à pression nulle et 300 K) se compare bien à la valeur mesurée expérimentalement (117,08 J / mol.K) tirée de la référence [25] pour le composé SrMoO_4 dans la structure de type scheelite. Il ressort de ces résultats que nos capacités calorifiques calculées en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye sont raisonnables par rapport aux capacités thermiques expérimentales [25], où C_p a été mesuré pour SrMoO_4 à 200-300 K en utilisant la méthode de relaxation.

À des températures élevées au-dessus de la température de Debye, les capacités thermiques des solides se rapprochent de la limite classique de Dulong-Petit. La figure III.7.(b) montre que les valeurs calculées du C_v ont augmenté rapidement initialement entre $T = 0$ K et environ 500 K avant de commencer à se saturer pour s'approcher de la limite Dulong – Petit. Il est intéressant de noter que les capacités calorifiques des phases zircon et scheelite à pression nulle et 300 K sont respectivement de 129,969 J / mol.K et 131,998 J / mol.K qui sont très proches l'une de l'autre. Cela peut impliquer que la structure des phonons et les températures de Debye dans ces deux phases sont assez similaires l'une à l'autre.

Références :

- [1] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [2] Tran, F., & Blaha, P. (2009). Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22), 226401.
- [3] Tran, F., & Blaha, P. (2011). Implementation of screened hybrid functionals based on the Yukawa potential within the LAPW basis set. *Physical Review B*, 83(23), 235118.
- [4] Achary, S. N., Patwe, S. J., Krishna, P. S. R., Sindhe, A. B., & Tyagi, A. K. (2007). Crystal structure analysis of Scheelite and Zircon type thorium germanates: A neutron diffraction study. *Journal of alloys and compounds*, 438(1-2), 274-278.
- [5] Manjón, F. J., Errandonea, D., López-Solano, J., Rodríguez-Hernández, P., Radescu, S., Mujica, A., ... & Aquilanti, G. (2007). Crystal stability and pressure-induced phase transitions in scheelite AWO₄ (A= Ca, Sr, Ba, Pb, Eu) binary oxides. II: Towards a systematic understanding. *physica status solidi (b)*, 244(1), 295-302.
- [6] Knittle, E., & Williams, Q. (1993). High-pressure Raman spectroscopy of ZrSiO₄: Observation of the zircon to scheelite transition at 300 K. *American Mineralogist*, 78(3-4), 245-252.
- [7] F. D. Murnaghan, *Proc, Nat. Acad. Sci. USA* 50, 697 (1944).
- [8] Errandonea, D., Gracia, L., Lacombe-Perales, R., Polian, A., & Chervin, J. C. (2013). Compression of scheelite-type SrMoO₄ under quasi-hydrostatic conditions: Redefining the high-pressure structural sequence. *Journal of Applied Physics*, 113(12), 123510.
- [9] Silva, M. M. D. S., Sena, M. S., Lopes-Moriyama, A. L., Souza, C. P. D., & Santos, A. G. (2018). Experimental planning of the synthesis of strontium molybdate by EDTA-citrate and its structural influence, morphology and optical bandgap. *Ceramics International*, 44(14), 16606-16614.
- [10] Sczancoski, J. C., Cavalcante, L. S., Joya, M. R., Varela, J. A., Pizani, P. S., & Longo, E. (2008). SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties. *Chemical Engineering Journal*, 140(1-3), 632-637.

- [11] Errandonea, D., Pellicer-Porres, J., Manjón, F. J., Segura, A., Ferrer-Roca, C., Kumar, R. S., ... & Aquilanti, G. (2005). High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO_4 and SrWO_4 . *Physical Review B*, 72(17), 174106.
- [12] Errandonea, D., Somayazulu, M., & Häusermann, D. (2003). Phase transitions and amorphization of CaWO_4 at high pressure. *physica status solidi (b)*, 235(1), 162-169.
- [13] P. Y. Yu and M. Cardona, (1996) *Fundamentals of Semiconductor*. Springer, Berlin.
- [14] Li, L., Wang, W., Liu, H., Liu, X., Song, Q., & Ren, S. (2009). First principles calculations of electronic band structure and optical properties of Cr-doped ZnO. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(19), 8460-8464.
- [15] Liu, Q. J., Liu, Z. T., & Feng, L. P. (2010). First-principles calculations of structural, electronic and optical properties of tetragonal SnO_2 and SnO. *Computational materials science*, 47(4), 1016-1022.
- [16] Nye, J. F. (1985). *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press.
- [17] Delin, A., Eriksson, O., Ahuja, R., Johansson, B., Brooks, M. S. S., Gasche, T., ... & Wills, J. M. (1996). Optical properties of the group-IVB refractory metal compounds. *Physical Review B*, 54(3), 1673.
- [18] M. Fox. (2001) *Optical Properties of Solids*. New York: Oxford University Press.77
- [19] Dressel, M., & Grüner, G. (2002). *Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter*.
- [20] Gueffaf, H., Lagoun, B., Guibadj, A., Maabed, S., & Gueddouh, A. (2017). DFT Investigation of Structural, Electronic, Elastic and Optical Properties of SrMO_4 (M= Mo and W). *Communications in Theoretical Physics*, 68(4), 536.
- [21] Ferahtia, S. (2016). *Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques semi-conducteurs dans des phases structurales différentes* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [22] Blanco, M. A., Francisco, E., & Luana, V. (2004). GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications*, 158(1), 57-72.

- [23] Blanco, M. A., Pendás, A. M., Francisco, E., Recio, J. M., & Franco, R. (1996). Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 368, 245-255.
- [24] Francisco, E., Blanco, M. A., & Sanjurjo, G. (2001). Atomistic simulation of Sr F₂ polymorphs. *Physical Review B*, 63(9), 094107.
- [25] Morishita, M., & Houshiyama, H. (2015). The third law entropy of strontium molybdates. *Materials Transactions*, 56(4), 545-549.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique du matériau SrMoO_4 de type ABO_4 dans la structure de type zircon et scheelite en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les variations de l'enthalpie aux basses pressions des deux phases prédisent que ce composé présente une transition de phase en dépression de la phase zircon à la phase scheelite, et cette dernière est plus stable thermodynamiquement. En outre, selon l'équation d'état de Birch-Murnaghan, nous avons déterminé les paramètres structuraux tels que les paramètres de réseau, le module de compressibilité et sa dérivé pour les deux phases. Les résultats extraits des ajustements à l'équation d'état sont en bon accord avec les données disponibles pour la structure de type scheelite. Il n'y a pas de données disponibles pour la structure de type zircon et nos résultats doivent être traités comme des prédictions théoriques et comme des valeurs de référence pour des futures investigations.

L'analyse de la structure électronique calculée montre que le composé étudié présente un comportement semi-conducteur en phase zircon et scheelite avec une bande interdite directe centrée au point Γ . La bande interdite dans la phase zircon est nettement inférieure à celle dans la phase scheelite. La densité électronique totale et atomique projetée des états détaillés dans les deux phases élucide les contributions de chaque espèce atomique constituant le composé à la structure de bande électronique et aux paramètres optiques dépendant de l'énergie.

En ce qui concerne les propriétés optiques, nous constatons que ces deux composés présentent une anisotropie le long des directions ordinaires et extraordinaires de polarisation de la lumière. Le matériau à l'étude a des applications prometteuses, notamment dans l'industrie électro-optique.

Le modèle de Debye quasi-harmonique a été utilisé pour étudier les propriétés thermiques dans lequel les variations de volume, de coefficient de dilatation thermique et de capacité thermique à différentes températures et pression nulle ont été détaillées pour le SrMoO_4 dans les structures cristallines de type scheelite et zircon.

Résumé:

Les calculs de premier principe ont été effectués sur le composé SrMoO_4 qui a été intéressant en raison de ses propriétés physiques technologiquement importantes. Les propriétés structurales, thermiques, électroniques et optiques de ce composé ont été étudiées sous basse pression (BP) grâce à la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité. On constate que la transition de phase de la structure de type zircon à la structure de type scheelite se produit à pression négative. Les propriétés de l'état fondamental calculées dans la structure de scheelite sont en bon accord avec les données publiées antérieurement. En utilisant l'approche de Becke Johnson modifiée par Tran Blaha récemment développée, nous avons également étudié la structure de bande électronique de ce composé qui montre le comportement semi-conducteur avec une bande interdite directe de 4,30 eV dans la phase scheelite, alors que la bande interdite est de 2,18 eV dans la phase zircon. Diverses propriétés thermodynamiques y compris le coefficient de dilatation du volume thermique et les capacités thermiques à volumes et pressions constants, ont été calculées via le modèle quasi-harmonique de Debye à différentes températures (0-1000 K). En outre, les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique complexe, l'indice de réfraction, et les spectres de réflectivité du composé titré ont été étudiées pour les ondes électromagnétiques incidentes dans une gamme d'énergie allant jusqu'à 14 eV. Les contributions à divers pics de transitions dans les spectres optiques sont analysées et discutées à l'aide de la partie imaginaire dépendant de l'énergie de la fonction diélectrique.

ABSTRACT:

First principles calculations were carried out on the SrMoO_4 compound, which has been of interest owing to its technologically important physical properties. The structural, electronic, optical and thermal properties of this compound have been investigated under low pressure (LP) through the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the framework of density functional theory. It is found that the phase transition from zircon to scheelite type structure occurs at negative pressure. The calculated ground state properties in scheelite structure are found to be in good accord with previously published data. Using the recently developed Tran Blaha-modified Becke Johnson approach, we have also studied the electronic band structure of this compound which shows the semiconducting behavior with a direct band gap of 4.30 eV in the scheelite phase, whereas the band gap is found to be 2.18 eV in the zircon phase.

Various thermodynamic properties including the thermal volume expansion coefficient and heat capacities at constant volumes and pressures were calculated via the quasi-harmonic Debye model at different temperatures (0–1000 K). Furthermore, optical properties such as complex dielectric function, refractive index, and reflectivity spectra of the titled compound were studied for incident electromagnetic waves in an energy range up to 14 eV. The contributions to various transitions peaks in the optical spectra are analyzed and discussed with the help from the energy dependent imaginary part of the dielectric function.

ملخص:

تم إجراء حسابات المبادئ الأولى على مركب SrMoO_4 الذي كان موضع اهتمام نظرًا لخصائصه الفيزيائية المهمة من الناحية التكنولوجية. تم فحص الخصائص البنيوية والحرارية والإلكترونية والضوئية لهذا المركب تحت ضغط منخفض (BP) من خلال طريقة الموجة المستوية المعززة خطيًا مع كمون كلي (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية. لقد وجد أن انتقال الطور من الزركون إلى شيليت يحدث عند ضغط سلبي. خصائص الحالة الأرضية المحسوبة في بنية شيليت تتوافق جيدًا مع البيانات المنشورة مسبقًا. باستخدام نهج Becke Johnson المعدل مؤخرًا من طرف Tran Blaha، قمنا أيضًا بدراسة بنية النطاق الإلكتروني لهذا المركب والتي تُظهر سلوك أشباه الموصلات بفجوة نطاق مباشرة تبلغ 4.30 فولت في طور شيليت، في حين تم العثور على فجوة النطاق 2.18 فولت في طور الزركون. تم حساب الخصائص الديناميكية الحرارية المختلفة بما في ذلك معامل تمدد الحجم الحراري والسعات الحرارية بأحجام وضغوط ثابتة عبر نموذج Debye شبه التوافقي عند درجات حرارة مختلفة (0-1000 كلفن). علاوة على ذلك، تمت دراسة الخصائص البصرية مثل وظيفة العزل المعقدة، معامل الانكسار، والأطياف الانعكاسية للموجات الكهرومغناطيسية الساقطة في نطاق طاقة يصل إلى 14 فولت. تم تحليل ومناقشة المساهمات في قمم التحولات المختلفة في الأطياف الضوئية باستخدام الجزء المعتمد على الطاقة التخيلية لوظيفة العزل الكهربائي.