

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI – LAGHOUAT

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE



Thèse de doctorat en Sciences

Présentée pour l'obtention du Diplôme de docteur en physique

Spécialité : Physique

Par :

GUEFFAF Hamza

Thème

Calculs ab-initio des propriétés physiques des matériaux de la famille $A(BO_4)$ B=W, Mo, V et A métal de transition, et de leurs solutions solides

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

M^f I.K. LEFKAIER	Professeur à l'Université de Laghouat	Président
M^f Y. BOUHADDA	Directeur de Recherche à URAER-Ghardaïa	Examineur
M^f K. BENYALLOUL	Maitre de Recherche A à URAER-Ghardaïa	Examineur
M^f B. HELIFA	Maitre de Conférences A à l'Université de Laghouat	Examineur
M^f M.B. TAOUTI	Maitre de Conférences A à l'Université de Laghouat	Examineur
M^f A. GUIBADJ	Professeur à l'Université de Laghouat	Encadreur
M^f B. LAGOUN	Maitre de Conférences A à l'Université de Laghouat	Co-encadreur

Résumé :

Ce manuscrit présente une étude ab-initio des propriétés électroniques, structurales, mécaniques et optique des ABO_4 ($B = Mo, W, V$ et A métal de transition), qui sont des candidats prometteurs dans de nombreux domaines tels que la catalyse, la médecine, et comme des matériaux multifonctionnels, ainsi qu'une prédiction de la structure des matériaux VMO_4 ($M = Mo$ et W). Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie fonctionnelle de la densité (*DFT*), le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (*PW-PP*). L'énergie d'échange et de corrélation a été adoptée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (*GGA-PBE*). Les constantes élastiques des $SrWO_4$ sont calculées pour la première fois dans cette thèse et nos résultats sont documentés et comparés avec les données théoriques et expérimentales et ils sont en très bon accord avec ceux de l'expérience.

Abstract

This manuscript presents an ab-initio study of the electronic, structural, mechanical candidates in many areas such as catalysis, medicine, and as multifunctional materials, as well as a prediction of the structure of materials VMO_4 ($M = Mo$ and W). The calculation was carried out in the general framework of the functional density theory (*DFT*), the formalism of the pseudo potential and plane waves (*PW-PP*). Exchange and correlation energy was adopted as part of the generalized gradient approximation (*GGA-PBE*). The elastic constants of $SrWO_4$ are calculated for the first time in this thesis and our results are documented and compared with the theoretical and experimental data and are in very good agreement with that of the experimental.

ملخص:

تقدم هذه الأطروحة دراسة للخصائص الإلكترونية، الميكانيكية والضوئية بواسطة الحساب ab initio للمواد ذات التركيبة ABO_4 ($B = V, W, Mo$) والتي تعد مرشح واعد في العديد من المجالات مثل استعمالها كمحفزات وفي الطب، وكمواد متعددة الوظائف، بالإضافة لمحاولة التنبؤ ببنية المواد ذات التركيبة VMO_4 ($M = V, Mo$). أجريت العملية الحسابية في الإطار العام لنظرية الكثافة الوظيفية (*DFT*)، تم حساب الثوابت المرنة لـ $SrWO_4$ للمرة الأولى من خلال العمل المنجز في هذه الأطروحة ونتائجنا موثقة وتمت مقارنتها مع البيانات النظرية والتجريبية وهي في توافق جيد جدا مع تلك التجريبية.

Dédicaces

Au-delà des personnes, des lieux et des temps et avec ma profonde conviction. Je dédie ce travail à tous ceux qui ont toujours cru à la science. Cette lumière qui éclaire les esprits et leur permet de transcender les limites installées par les sociétés et les cultures dans leurs périodes de divergences.

A ceux qui savent concrétiser leurs idées et savent réussir.

A ceux qui ne vivent que dans et par la vérité.

Je dédie ce travail à ma petite famille, A ma femme, A mes enfants Wassim et Djana A l'esprit de mon père, à ma mère, à mon adorable mère, à celle qui est toujours présente et continue de l'être pour faire mon bonheur, Merci pour t'être sacrifiée pour que ton fils grandisse et prospère. Merci de trimer sans relâche, malgré les péripéties de la vie, à mon bien-être. Enfin ! Merci tout simplement d'être... ma mère, Merci aussi à toute la famille Khenifer et la famille Gueffaf. Merci d'être toujours à mes côtés, par votre présence, par votre amour, pour donner du goût et du sens à ma vie de famille.

Gueffaf Hamza

Remerciements

Toute ma gratitude, et remerciements au bon Dieu qui m'a donné la force, le courage et la volonté d'élaborer ce travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon promoteur **Pr GUIBADJ Abdenacer** et **Dr LAGOUN Brahim** qui m'ont orienté et prodigué les conseils nécessaires pour l'élaboration et le suivi de ce mémoire.

Un immense merci à Monsieur **LEFKAIER Iben Khaldoun** Professeur à l'Université Ammar Telidji de Laghouat pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur **HELIFA Bachir**, monsieur **TAOUTI Mohammed Benabdallah** docteurs à l'Université Ammar Telidji-Laghouat et Monsieur **BENYALLOUL Kamal**, monsieur **BOUHADDA Youcef** docteurs à URAER-Ghardaïa d'avoir accepté de faire partie du Jury.

À cette occasion j'exprime ma profonde gratitude à docteur Gueddouh Ahmed, Benguia Ali, Khenchoul Saleh et à tous ce qui est contribué par sa collaboration, disponibilité et sympathie à ma formation.

Toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à ce travail, trouvent ici l'expression de mes profonds remerciements.

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

POMs : polyoxométalates.

DFT : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*Density Functional Theory*).

R_i : rayon ionique.

\hat{H} : opérateur Hamiltonien.

$\Psi(R, r, t)$: La fonction d'onde multiparticules.

E : représente l'énergie totale du système.

T_N : l'énergie cinétique nucléaire.

T_e : l'énergie cinétique électronique.

U_{NN} : l'interaction coulombienne répulsive inter-noyaux.

U_{ee} : l'interaction Coulombienne répulsive inter-électrons.

U_{Ne} : l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux.

h : la constante de Plank.

m : la masse d'un électron.

M : la masse du noyau.

Z : la charge du noyau.

LDA : l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*).

LSDA : Approximation de la densité de spin locale (*Local Spin Density Approximation*).

GGA : Gradient Expansion Approximation.

GGA : Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*).

PW : Onde plane (*Plane Wave*).

Nomenclature

PP : le formalisme du pseudo potentiel (*Pseudo-potential*)

ZB Zone de Brillouin (*Brillouin zone*).

E_{cut} : l'énergie de coupure .

Exc Energie d'échange-corrélation (*Exchange-Correlation energy*).

E_g : l'énergie de gap.

E_F : le niveau de fermi.

VBM : le maximums de la bande de valence.

CBM : le minimum de la bande de conduction.

DOS : La densité d'état électronique (*Density of states*).

PDOS : La densité d'état électronique partielle (*Partial density of states*).

TDOS : La densité d'état électronique total (*total density of states*).

C_{ij} : Le module d'élasticité.

ϵ_1 : La partie réelle de la Fonction diélectrique.

ϵ_2 : La partie imaginaire de la Fonction diélectrique.

$I(\omega)$: coefficient d'absorption.

$L(\omega)$: le spectre de perte d'énergie.

$n(\omega)$: indice de réfraction.

$R(\omega)$: la réflectivité .

G Module de cisaillement (*Shear modulus*).

E Module de Young (*Young Modulus*).

η Coefficient de Poisson (*Poisson coefficient*).

C_{ijkl} Tenseur des constantes élastiques.

S_{ijkl} Tenseur des constantes de déformabilités.

TABLE DES FIGURES

Figure I.1. Structure cristalline des SrMoO ₄	13
Figure II.1. Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons [$\varphi(r)$] et du potentiel de coeur [$V(r)$] par une pseudofonction d'onde [$\varphi^{PS}(r)$] et un pseudopotentiel [$V_p(r)$] respectivement.	32
Figure III.1. Structure cristalline des AMoO ₄	42
Figure III.2 Convergence de l'énergie en fonction de la variation de E_{cut} pour PbMoO ₄	44
Figure III.3 Convergence de l'énergie en fonction de la variation de E_{cut} pour CaMoO ₄	45
Figure III.4 Convergence de l'énergie en fonction de la variation de E_{cut} pour SrMoO ₄	46
Figure III.5 Convergence de l'énergie en fonction des points K pour PbMoO ₄	47
Figure III.6 Convergence de l'énergie en fonction des points K pour CaMoO ₄	48
Figure III.7 Convergence de l'énergie en fonction des points K pour SrMoO ₄	49
Figure III.8. Structure de bande du SrMoO ₄	52
Figure III.9. Structure de bande du CaMoO ₄	53
Figure III.10. Structure de bande du PbMoO ₄	53
Figure III.11. Densité d'état électronique totale et partielle du CaMoO ₄	55
Figure III.12. Densité d'état électronique totale et partielle du SrMoO ₄	56
Figure III.13. Densité d'état électronique totale et partielle du PbMoO ₄	56
Figure III.14. Module de compressibilité en 3D de SrMoO ₄	60
Figure III.15. Module de compressibilité en 2D de SrMoO ₄	61
Figure III.16. Module de compressibilité en 3D de CaMoO ₄	61
Figure III.17. Module de compressibilité en 2D de CaMoO ₄	62
Figure III.18. Module de compressibilité en 3D de PbMoO ₄	62
Figure III.19. Module de compressibilité en 2D de PbMoO ₄	63
Figure III.20. Module de Young en 3D de SrMoO ₄	63
Figure III.21. Module de Young en 2D de SrMoO ₄	64
Figure III.22. Module de Young en 3D de CaMoO ₄	64
Figure III.23. Module de Young en 2D de CaMoO ₄	65
Figure III.24. Module de Young en 3D de PbMoO ₄	65
Figure III.25. Module de Young en 2D de PbMoO ₄	66

TABLE DES FIGURES

Figure III.26. Parties réelles ε_1 et imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique de PbMoO_4 selon l'axe x et z	68
Figure III.27. Parties réelles ε_1 et imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique de CaMoO_4 selon l'axe x et z	68
Figure III.28. Parties réelles ε_1 et imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique de SrMoO_4 selon l'axe x et z	69
Figure III.29 Propriétés optiques calculées : coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du SrMoO_4	70
Figure III.30 Propriétés optiques calculées : coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du PbMoO_4	70
Figure III.31 Propriétés optiques calculées : coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du CaMoO_4	71
Figure IV.1. Structure cristalline des BaWO_4	74
Figure IV.2 : Convergence de l'énergie totale en fonction de la variation de E_{cut} pour CaWO_4	75
Figure IV.3 : Convergence de l'énergie totale en fonction de la variation de E_{cut} pour SrWO_4	76
Figure IV.4 : Convergence de l'énergie totale en fonction de la variation de E_{cut} pour BaWO_4	77
Figure IV.5 : Convergence de l'énergie totale en fonction des points K pour CaWO_4	78
Figure IV.6 : Convergence de l'énergie totale en fonction des points K pour SrWO_4	78
Figure IV.7 : Convergence de l'énergie totale en fonction des points K pour BaWO_4	79
Figure IV.8 : Structure de bande des SrWO_4	81
Figure IV.9 : Structure de bande des BaWO_4	82
Figure IV.10 : Structure de bande des CaWO_4	82
Figure IV.11 : Densité d'états électroniques de CaWO_4 totales et partielles	84
Figure IV.12 : Densité d'états électroniques de BaWO_4 totales et partielles	84
Figure IV.13 : Densité d'états électroniques de SrWO_4 totales et partielles	85
Figure IV.14 : Module de compressibilité en 3D de SrWO_4	89
Figure IV.15 : Module de compressibilité en 2D de SrWO_4	89
Figure IV.16 : Module de compressibilité en 3D de BaWO_4	90
Figure IV.17: Module de compressibilité en 2D de BaWO_4	90
Figure IV.18 : Module de compressibilité en 3D de CaWO_4	91

TABLE DES FIGURES

Figure IV.19 : Module de compressibilité en 2D de CaWO_4	91
Figure IV.20 : Module de Young en 3D de SrWO_4	92
Figure IV.21 : Module de Young en 2D de SrWO_4	92
Figure IV.22 : Module de Young en 3D de BaWO_4	93
Figure IV.23 : Module de Young en 2D de BaWO_4	93
Figure IV.24 : Module de Young en 3D de CaWO_4	94
Figure IV.25 : Module de Young en 2D de CaWO_4	94
Figure IV.22. Parties réelles ε_1 et imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique de SrWO_4 selon l'axe x et Z	95
Figure IV.23 Propriétés optiques calculées : coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du SrMoO_4	96
Figure V.1 : Convergence de l'énergie totale en fonction de la variation de E_{cut} pour YVO_4	100
Figure V.2 : Convergence de l'énergie totale en fonction de la variation de E_{cut} pour BiVO_4	101
Figure V.3 : Convergence de l'énergie totale en fonction des points K pour YVO_4	102
Figure V.4 : Convergence de l'énergie totale en fonction des points K pour BiVO_4	103
Figure V.5. Structure de bande des BiVO_4	105
Figure V.6. Structure de bande des YVO_4	106
Figure V.7. Densité d'états électroniques totale et partielle de YVO_4	107
Figure V.8 Densité d'états électroniques totale et partielle de BiVO_4	107
Figure V.9 : Module de compressibilité en 3D de YVO_4	111
Figure V.10 : Module de compressibilité en 2D de YVO_4	111
Figure V.11 : Module de compressibilité en 3D de BiVO_4	112
Figure V.12 : Module de compressibilité en 2D de BiVO_4	112
Figure V.13 : Module de Young en 3D de YVO_4	113
Figure V.14 : Module de Young en 2D de YVO_4	113
Figure V.15 : Module de Young en 3D de BiVO_4	114
Figure V.16 : Module de Young en 2D de BiVO_4	114
Figure V.17. Parties réelles ε_1 et imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique de YVO_4 selon l'axe x et z	116
Figure V.18. Parties réelle ε_1 et imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique de BiVO_4 selon l'axe x et z	117

TABLE DES FIGURES

Figure V.19 Propriétés optiques calculées : coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du YVO_4	118
Figure V.20 Propriétés optiques calculées : coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du $BiVO_4$	118
Figure VI.1 Courbe typique pour l'énergie potentielle (énergie de liaison) représentant l'interaction entre deux atomes	126

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	01
Chapitre I Généralités sur les polyoxométallates	
I.1 Introduction.....	06
I.2 Tungstates, molybdates et les orthovanadates	06
I.2.1 Tungstates, molybdates.....	06
I.2.2 Orthovanadates AVO_4	08
I.3 Structures cristallines type scheelite, wolframite et zircon.....	08
a. Structures cristallines type scheelite.....	08
b. Structures cristallines type zircon.....	09
c. Structures cristallines type wolframite	09
I.4 Monotungstates AWO_4	10
I.4.1. Tungstate de strontium $SrWO_4$	10
I.4.2. Tungstate de calcium $CaWO_4$	10
I.4.3. Tungstate de barium $BaWO_4$	11
I.5 Monomolybdates $AMoO_4$	12
I.5.1 Molybdate de plomb $PbMoO_4$	12
I.5.2 Molybdates de strontium $SrMoO_4$	12
I.5.3 Molybdates de calcium $CaMoO_4$	13
I.6 Orthovanadates AVO_4	14
I.6.1 Vanadate d'yttrium YVO_4	14
I.6.2 Vanadate de bismuth $BiVO_4$	14
I.7 Propriétés des polyoxométallates.....	14
I.8 Applications des polyoxométallates.....	15
I.9. Conclusion.....	17
Références	18
Chapitre II Le cadre théorique	
II.1. Introduction.....	21
II.2. Equation de Schrödinger.....	21
II.3.Approximation de Born-Oppenheimer.....	23
II.4. Approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	24
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	25

a) Théorème de Hohenberg-Kohn.....	25
b) Approche de Kohn-Sham.....	27
II.6. Implémentation de la DFT.....	29
II.6.1. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes.....	30
a. Théorème de Bloch.....	30
b. Méthode des pseudo-potentiels.....	32
c. Méthode ondes planes : l'énergie de coupure.....	33
II.7. Propriétés des matériaux	34
II.7.1 Propriétés élastiques.....	34
II.7.2 Propriétés optiques	38
a. Fonction diélectrique	38
b. Indice de réfraction $n(\omega)$ le coefficient d'absorption $I(\omega)$	39
Références.....	40
 Chapitre III Monomolybdates $AMoO_4$ 	
III.1 Introduction.....	42
III.2 Procédures du calcul par la DFT.....	43
III.3 Etude de convergence	43
III.3.1 Convergence de l'énergie cinétique de coupure (E_{cut}).....	44
III.3.2 Convergence du nombre des points K	48
III.4 Propriétés structurales.....	50
III.5 Propriétés électroniques.....	52
III.5.1 Structure de bande électronique.....	52
III.5.2 Densité d'état électronique (DOS).....	55
III.6 Propriétés élastiques.....	57
III.7 Propriétés optiques.....	67
III.7.1 Fonction diélectrique.....	67
III.7.2 Indice de réfraction $n(\omega)$ le coefficient d'absorption $I(\omega)$.....	70
III.8 Conclusion	72
Références.....	73

Chapitre IV Monotungstates AWO₄

IV.1 Introduction.....	74
IV.2 Procédures du calcul par la DFT.....	74
IV.3 Etude de convergence.....	75
IV.3.1 Convergence de l'énergie cinétique de coupure (E_{cut}).....	75
IV.3.2. Convergence du nombre des points K.....	77
IV.4 Propriétés structurales.....	80
IV.5. Propriétés électroniques.....	81
IV.5.1. Structure de bande électronique.....	81
IV.5.2. Densité d'état électronique (DOS).....	83
IV.6 Propriétés élastiques.....	86
IV.7. Propriétés optiques.....	95
IV.8. Conclusion.....	97
Références.....	98

Chapitre V Orthovanadates AVO₄

V.1 Introduction.....	99
V.2 Procédures du calcul par la DFT.....	99
V.3 Etude de convergence.....	100
V.3.1 Convergence de l'énergie cinétique de coupure (E_{cut}).....	100
V.3.2. Convergence du nombre des points K.....	102
V.4 Propriétés structurales.....	104
V.5 Propriétés électroniques.....	105
V.5.1 Structure de bande électronique.....	105
V.5.2 Densité d'état électronique (DOS).....	107
V.6 Propriétés élastiques	108
V.7. Propriétés optiques	115
V.8. Conclusion	119
Références.....	120

**Chapitre VI Prédiction de structure des molybdate et des tungstates
de vanadium**

VI.1 Introduction.....	122
VI.2 Chimie des vanadiums VMO_2 et VWO_3.....	122
VI.3 Molybdates et les tungstates de vanadium VMO_4 et VWO_4.....	123
VI.4 Détails de calcul des VMO_4 (M= Mo, W).....	124
VI.5 Energie de cohésion.....	126
VI.5.1 Calcul des énergies de cohésion des VMO_4 (M= Mo, W).....	127
VI.6 Enthalpies de formation.....	128
VI.6.1 Calcul des enthalpies de formation des VMO_4 (M= Mo, W).....	128
VI.7 Conclusion.....	130
Références.....	131
Conclusion générale et perspectives	132

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Il est possible de synthétiser des matériaux originaux de très grande qualité, dont la structure atomique et chimique peut être contrôlée avec une précision remarquable. Certains de ces matériaux n'existent pas à l'état naturel et sont créés dans les laboratoires de recherche en structurant la matière à l'échelle nanométrique. Ces matériaux possèdent des propriétés physiques inattendues. Ils sont l'objet de nombreuses recherches fondamentales dont le but est de comprendre l'origine de leurs propriétés. Ils donnent lieu à des applications dans des domaines aussi variés tels que les bio-nanotechnologies, la microélectronique, les medias, mémoires magnétiques, les matériaux de structure...

Pour comprendre l'origine microscopique des propriétés physiques de ces matériaux et pour interpréter les expériences dont ils sont l'objet, il est indispensable de faire des calculs et des simulations numériques. Ces simulations numériques sont complexes, car il s'agit de décrire le comportement d'un très grand nombre d'électrons et de noyaux en interaction. Les équations qui décrivent le comportement physique de ces matériaux ne peuvent être résolues que grâce à des calculateurs et même avec des supercalculateurs dans certains cas.

On peut aujourd'hui décrire des diagrammes de phases de systèmes complexes variés : des unaires (systèmes avec une seule espèce atomique) comme des systèmes multi-constitués (ternaires, quaternaires...). Les simulations *ab initio*, fondées sur les principes de la mécanique quantique sont utilisées comme générateurs de données (énergies de formation de phases) qui sont ensuite injectées dans un formalisme de thermodynamique d'équilibre. Les chercheurs sont ainsi amenés à optimiser de nombreuses structures (stables et méta-stables) qui peuvent entrer en jeu dans les équilibres entre phases. Les énergies obtenues sont ensuite utilisées en même temps que les données expérimentales pour optimiser des bases de données thermodynamiques destinées à la simulation des diagrammes de phase (en composition et en température).

Au cours de la dernière décennie, le nombre d'articles publiés chaque année sur les polyoxométallates (POMs) contenant une partie de l'analyse computationnelle a augmenté de façon exponentielle. Nous pouvons clairement distinguer deux périodes: de 1986 à 2001 et de 2002 à nos jours. Cette division coïncide avec la large acceptation des méthodes basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) qui ont stimulé l'application de la physique computationnelle aux problèmes réels et aux systèmes complexes. En outre, ces dernières années, de nombreux articles contiennent les résultats conjoints expérimentaux et théoriques, ce qui montre la synergie entre ces deux mondes: les expérimentateurs ont confiance dans les

Introduction Générale

méthodes théoriques comme outil de compréhension de la chimie, tandis que les théoriciens afin de fournir des réponses rapides et précises à des problèmes complexes.

En physique de la matière, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory, DFT) est actuellement la théorie la plus utilisée dans les calculs ab-initio [1, 2]. Elle permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des matériaux. La DFT fournit, en effet, une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus [3] avec une excellente précision comparée à la méthode Hartree-Fock, qui requiert notamment dans le cas des oxydes de métaux de transition un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La DFT présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. Cet aspect revêt un caractère particulièrement important pour le traitement des oxydes considérés au cours de cette étude. Le développement de pseudopotentiels et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à cette approche d'explorer avec plus de précision les propriétés de la matière et même dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Dans ce présent manuscrit nous avons fait des calculs basés sur la DFT des différentes propriétés physiques des polyoxométallates ayant la formule ABO_4 .

Les $AMoO_4$ ($A = Ca, Pb$ et Sr) sont des matériaux ont une structure type scheelite avec deux molécules par cellule primitive, et se cristallisent dans un groupe spatial $I4_1/a$ [4-5]. Ils ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications en tant que supports scintillants et d'autres dispositifs électro-optiques [4]. Il existe une variété de méthodes utilisées pour produire des matériaux structurés scheelite, comme la technique de Czochralski [4, 6], le procédé mécano-chimique [7], la synthèse solvothermale [8], une réaction métathétique [9] et une synthèse assistée par micro-ondes [6].

Les AWO_4 ($A = Ca, Sr$ et Ba), sont les membres d'une importante famille de matériaux avec une structure de type scheelite et des propriétés intéressantes, telles que la luminescence excitonique, la thermoluminescence et le comportement de diffusion Raman stimulée [10-13]. En général, ces composés cristallisent dans un groupe spatial $I4_1/a$ avec quatre molécules dans chaque cellule cristallographique à l'atmosphère ambiante. Les atomes

Introduction Générale

divalents A^{2+} et hexavalent W^{6+} se coordonnent avec huit et quatre atomes d'oxygène, respectivement [14]. Ils sont donc considérés comme des matériaux hôtes potentiels pour une large gamme d'applications technologiques, comme les capteurs de gaz, les lasers à semi-conducteurs, les fibres optiques et les composants de dispositifs luminescents, amplificateurs, catalyseurs, micro-ondes, et la prochaine génération de détecteurs à scintillation [15].

Pour les AVO_4 ($A=Y$ et Bi), ils présentent une série de photo-catalyseurs prometteurs et ont fait l'objet de recherches intensives en raison de leur efficacité élevée dans le dédoublement de l'eau et la photo-dégradation en phase liquide [16]. En tant que photo-catalyseur sensible à la lumière visible, $BiVO_4$ possède trois phases cristallines principales: une structure en zirconite à symétrie tétragonale ($z-t$) et une structure en scheelite avec symétrie monoclinique ($s-m$) et tétragonale ($s-t$), respectivement. YVO_4 a une structure de type zirconite avec symétrie tétragonale ($z-t$) et montre une forte activité de la lumière solaire UV [17]. Cependant, l'effet de ces semi-conducteurs sur la photodégradation de C_2H_4 est encore incertain à la lumière de la forte énergie de liaison C-H ainsi que de la caractéristique non polaire de la molécule d'éthylène.

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structural, électroniques, optiques et élastiques d'une famille des polyoxométallates ayant la formule AMO_4 [($A= Ca, Pb$ et Sr pour $M=Mo$) ; ($A= Ca, Ba$ et Sr pour $M=W$) et ($A= Y, Bi$ pour $M=V$), et faire une prédiction de structure des molybdates et tungstates de vanadium afin de trouver des application des VMO_4 ($M=Mo$ et W) à l'état solide. Pour cela on a calculé ces propriétés au sein du laboratoire " Physico Chimie des Matériaux" de l'université Ammar Teledji-Laghout. Notre calcul est basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (*DFT*), le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (*PW-PP*). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (*GGA-PBE*).

Le présent manuscrit est divisé en deux parties.

- La première incluant les chapitres I et II décrit une généralité sur les polyoxométallates de type AMO_4 ainsi que le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude.

Dans le premier chapitre nous avons fait une étude bibliographique sur les polyoxométallates de la famille AMO_4 [($A= Ca, Pb$ et Sr pour $M=Mo$) ; ($A= Ca, Ba$ et Sr pour $M=W$) et ($A= Y, Bi$ pour $M=V$) et leur applications.

Introduction Générale

Dans le deuxième chapitre sont présentés les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode employée pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation ainsi que la description des deux approches employées pour résoudre les équations mono-électroniques de Kohn-Sham, l'approche des ondes planes augmenté pour l'expansion des orbitales mono-électroniques de Kohn-Sham et l'approche des pseudo-potentiels pour traiter l'interaction coulombienne électrons-noyau

- La deuxième partie de ce manuscrit regroupent les chapitres III, IV, V et VI, qui portent sur la présentation et l'interprétation des différents résultats obtenus pour le calcul des propriétés électroniques, structurales, élastiques et optiques des AMO_4 [(A= Ca, Pb et Sr pour M=Mo) ; (A= Ca, Ba et Sr pour M=W) et (A= Y, Bi pour M=V)].

Ainsi, vue leur importance à l'état gazeux, nous avons procédé aux calculs des énergies de cohésion et les enthalpies de formation des VMO_4 (M=Mo et W). Nous avons essayés toutes les structures possible dont lesquelles ces deux matériaux peuvent se cristallisent afin de trouver la plus faible énergie possible pour pouvoir prédire la structure cristalline la plus stable des deux matériaux en utilisant les méthodes décrites dans la première partie.

Enfin, les principaux résultats obtenus de la présente étude sont résumés dans une conclusion générale.

Introduction Générale

References:

- [1] M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Clarendon Press edition, Oxford (1977).
- [2] R. M. Martin, Electronic structure, Basic theory and practical methods, Cambridge University Press (1993).
- [3] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [4]. A.P. de Azevedo Marques, D.M.A. de Melo, C.A. Paskocimas, P.S. Pizani, M.R. Joya, E.R. Leite and E. Longo J. Solid State Chem. 179 (2006) 671-678.
- [5]. Y. Zhang, N.A.W. Holzwarth, and R.T. Williams Phys. Rev. B 57 (1998) 12 738-12 750.
- [6]. J.H. Ryu, J.W. Yoon, C.S. Lim, W.C. Oh and K.B. Shim, J. Alloys Comp. 390 (2005) 245-249.
- [7]. P. Parhi, S.S. Singh, A.R. Ray and A. Ramanan, Bull. Mater. Sci. 29 (2006) 115-118.
- [8]. C. Zhang, E. Shen, E. Wang, Z. Kang, L. Gao, C. Hu and L. Xu, Mater. Chem. Phys. 96 (2006) 240-243.
- [9]. V. Thangadurai, C. Knittlmayer, and W. Weppner, Mater. Sci. Engin. B 106 (2004) 228-233.
- [10] LIAO, Hong-Wei, WANG, Yan-Fei, LIU, Xian-Min, et al. Chemistry of materials, 12 (2000) 2819-2821.
- [11] ZHANG, Qiao, YAO, Wei-Tang, CHEN, Xianyu, et al. Crystal growth & design, 7 (2007) 1423-1431.
- [12] TREADAWAY, Michael J. et POWELL, Richard C. *Phys.Rev B*, 11 (1975) 862.
- [13] LI, Liping, SU, Yiguo, et LI, Guangshe. App phys lett, 90 (2007) 054105.
- [14] GÜRMEŒEN, Erdogan, DANIELS, Eugene, et KING, J. S. *The Journal of Chemical Physics*, 55 (1971)1093-1097.
- [15] ZHUANG, Hao, YUE, Zhenxing, MENG, Siqin, et al. Journal of the American Ceramic Society, 91 (2008) 3738-3741.
- [16] A. Kudo, K. Omori and H. Kato, J. Am. Chem. Soc, 49 (1999)11459.
- [17] M. Oshikiri, M. Boero, A. Matsushita and J. H. Ye, J. Chem. Phys , 131(2009) 034701.

CHAPITRE I

Généralités sur les polyoxométallates

I.1 Introduction

Les polyoxométallates (POMs), sont des matériaux utilisés dans de nombreux domaines tels que la catalyse, la médecine, et comme des matériaux multifonctionnels. En particulier, POMs possèdent des propriétés chimiques et physiques très intéressantes telles que les propriétés redox multi-électron, la photo-activité, et l'acidité / basicité, et ces propriétés peuvent précisément être mis au point par le contrôle de leurs structures, de leurs éléments constitutifs, et des coûts. [1-2]

En outre, les POMs possèdent une importante stabilité thermique (température de fusion, chaleur spécifique, dilatation thermique, faible conductibilité thermique), mécaniques (compressibilité, modules d'élasticité), magnétiques, optiques et de surface qui sont liées à la nature de la cohésion de la structure cristalline. Par conséquent, les POMs sont des candidats prometteurs comme photocatalyseurs accompagnant d'un processus multi électron. Les transferts Multi électron sont des processus très importants pour promouvoir efficacement les conversions d'énergie, l'oxydation de l'eau, dégagement d'hydrogène, la réduction des émissions de CO₂, et plusieurs transformations de groupes fonctionnels [3].

I.2 Tungstates, molybdates et les orthovanadates

I.2.1 Tungstates, molybdates

Tungstates et molybdates avec la formule AMO₄ (M=Mo, W et A métal de transition) ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés structurales et photoluminescence intéressantes [4]. Ces matériaux ont trouvé des applications dans les compteurs à scintillation, des lasers et des fibres optiques [5]. Certains des tungstates ont également acquis un intérêt commercial dans les lasers et les lampes fluorescentes, alors que certains sont d'une importance particulière en raison de leur conductivité électrique et les propriétés magnétiques. En outre, ces matériaux trouvent également des applications en tant que catalyseurs et des capteurs d'humidité [6]. Le classement des AMO₄ peut se faire comme suit : les monotungstates, les paratungstates, les métatungstates et les monomolybdates.

I.2.1.1 Monotungstates

Les monotungstates AWO₄ se trouvent en solution à l'état d'ion simple (WO₄)²⁻, qui peut être transformé facilement avec condensation et complexion. Sachant que les réactions sont équilibrées et réversibles, et d'une grande mobilité, l'anion monotungstatique n'est stable en solution aqueuse qu'au-dessus d'un pH=8. L'addition d'un acide minéral fort, produit une condensation, à toute concentration en donnant un anion complexe hexatungstique.

I.2.1.2 Paratungstates

Les paratungstates sont des iso-polytungstates. Le rapport moléculaire entre l'oxyde tungstique et l'oxyde alcalin est 12/5, soit 2,4. En générale, ils sont obtenus à partir des solutions où les sels alcalins sont préparés par cristallisation des solutions du tungstate normal après addition d'acide chlorhydrique, en restant dans les limites de pH de 7 à 1,5, qui laissent ces sels stables. Certains autres paratungstates se forment par double décomposition en solution aqueuse [7].

Par voie sèche, les paratungstates se décomposent avant la déshydratation complète. Ils sont, à l'exception des sels alcalins. Comme le paratungstate d'ammonium, les sels d'alcalins sont moins solubles que le tungstate normal correspondant. Le paratungstate d'ammonium s'obtient très facilement par dissolution du gel tungstique dans l'ammoniaque, puis la cristallisation. Pratiquement, l'ammoniaque est ajoutée jusqu'à dissolution complète, puis la solution est concentrée par évaporation sous pression réduite et refroidie à 20°C. Où le paratungstate d'ammonium décante bien [7].

I.2.1.3 Métatungstates

Dans ces sels, le rapport WO_3/M_2O a la valeur de 4. On connaît deux espèces : les métatungstates vrais et les pseudo-métatungstates. Ces deux sortes de sels diffèrent par la solubilité [8], les « vrais » sont très solubles dans l'eau, ceux de sodium, potassium, baryum notamment, les pseudos sont au contraire, peu solubles sauf celui de sodium.

Les métatungstates « vrais » cristallisent facilement par refroidissement suffisant de leurs solutions aqueuses, car de solubilité extrême en général donnent des gommages ou des solutions sirupeuses à chaud. On les connaît comme hydrates riches. La densité de leurs solutions saturées peut être considérable, elle dépasse souvent 3. Le sel le plus courant est celui de sodium, il se cristallise par saturation à l'ébullition, puis un refroidissement à 0°C. La purification par recristallisation dans l'eau est très efficace, car sa solubilité varie fortement avec la température [7].

I.2.1.4 Monomolybdates $AMoO_4$

Les cristaux de molybdates ont deux types de structures, qui dépendent de la taille des cations bivalents : type scheelite avec un rayon ionique supérieur à 0,99 Å (Ca, Sr, Ba, Cd et Pb) et type wolframite avec un rayon ionique inférieur à 0,77 Å (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, et Zn).

Les molybdates $AMoO_4$ sont déjà bien connus ils se forment par union directe, par chauffage de l'oxyde AO ou du carbonate ACO_3 avec l'anhydride MoO_3 [9].

I.2.2 Orthovanadates AVO_4

Les orthovanadates AVO_4 (A est un élément trivalent) constituent une classe importante de matériaux en ce qui concerne leurs propriétés magnétiques, optiques et autres propriétés thermo-physiques intéressantes, conduisant à de nombreuses applications dans différents domaines. Depuis longtemps Ils ont été considérés comme des systèmes prometteurs dans les technologies optoélectroniques pour les applications laser [10].

Ils ont également, diverses utilisations comme matériaux de cathodoluminescence, thermophosphores et scintillateurs [11]. De plus, ils présentent une transition de phase cristallographique et magnétique induite par Jahn-Teller à basse température [12]. La plupart des orthovanadates AVO_4 ont une structure tétragonale de type zircon avec le groupe d'espace $I4_1/amd$ [11]. Les propriétés physiques des orthovanadates de type zircon AVO_4 (A est l'élément des terres rares) ont été étudiées en profondeur en raison de leur importance technologique en utilisant différentes techniques expérimentales. Par exemple, les propriétés électroniques et optiques de ces composés sont synthétisées par Mullica et al [11].

Dans les composés de AMO_4 , si M^{2+} a un petit rayon ionique $R_i < 0,77 \text{ \AA}$ (A = Sr, Ca, Ba, Cd, Co, Fe, Ni, and Zn), il appartiendra à la structure monoclinique de type wolframite, où l'atome de tungstène (molybdène) adopte une coordination sextuple globale [13]. Cependant, si de plus avec des cations bivalents de grandes rayons ioniques $R_i > 0,99 \text{ \AA}$ (Ba = 1,35), ils existent dans la structure tétragonale dite type scheelite où l'atome de tungstène (molybdène) adopte une coordination tétraédrique.

1.3 Structures cristallines type scheelite, wolframite et zircon

a. Structures cristallines type scheelite

Au cours des dernières années, les structures cristallines de type scheelite ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur utilisation approuvée comme milieu scintillant et dans les applications électro-optiques [14]. De plus, les matériaux de structure type scheelite ont fait l'objet de nombreuses recherches sur les propriétés luminescentes [15]. Les oxydes typiques de structure de type scheelite sont les $SrWO_4$, $CaWO_4$, $PbWO_4$ et $BaWO_4$.

Dans la structure de scheelite, les ions W (Mo) sont dans des cages d'ions d'oxygène tétraédriques et sont isolés les uns des autres, tandis que les ions Ca, Ba, Sr et Pb sont entourés de huit ions d'oxygène. Diverses techniques de préparation ont été proposées pour produire ces matériaux, y compris la réaction à l'état solide, l'hydrothermie, la pulvérisation cathodique et les processus sol-gel [16].

b. Structures cristallines type zircon

Compte tenu de l'importance technologique des structures de type zircon, leurs propriétés électroniques et optiques ont été largement étudiées [17]. En revanche, leurs propriétés mécaniques, intéressantes dans plusieurs domaines de recherche sur les matériaux, n'ont été étudiées que pour quelques unes d'entre elles. Plusieurs efforts ont été consacrés à des études de dilatation thermique sur de tels structures de type zircon. De plus, des études de diffusion de Brillouin ont été réalisées pour déterminer les constantes élastiques [18].

La structure zircon se cristallise dans la classe tétragonale avec un groupe d'espace de $I4_1/amd$ ($N^\circ 141$) dont laquelle les propriétés chimiques et physiques du zircon et sa capacité à incorporer et à retenir les éléments traces sont largement déterminées par sa structure cristalline. La structure de type zircon est adoptée par de nombreux minéraux et composés synthétiques avec la formule générale AVO_4 , dans lequel des cations avec forte intensité de champ à site V occupent des tétraèdres isolés, et les cations à site A occupent des sites structuraux à huit coordonnées plus grandes.

c. Structures cristallines type wolframite

Le wolframite est l'un des principaux minerais de tungstène, élément encore appelé wolfram, d'où le nom du minéral. Elle se caractérise par des cristaux tabulaires, aux faces souvent striées et à l'éclat métallique. Le clivage basal parfait dessine des lames de taille pluricentimétrique qui s'assemblent en agrégats lamellaires.

En général, la structure wolframite est une structure plus serrée, formant naturellement des matériaux avec de petits ions M^{+2} , par exemple $M = Cd, Zn, Ni$ et Mg , elle se cristallise dans la classe monoclinique avec un groupe d'espace de $P2/c$. Dans cette structure, les deux cations M et W ont une coordination octaédrique de l'oxygène et chaque octaèdre partage deux coins avec ses voisins. En particulier, les octaèdres WO_6 sont fortement déformés car les deux des distances W-O sont beaucoup plus grandes que les quatre autres distances.

La recherche sous haute pression s'est avérée être un outil efficace pour améliorer compréhension des principales propriétés physiques des composés AMO_4 ($M=W, Mo, V$). Bien qu'il existe une abondante littérature sur les études à haute pression dans les matériaux, une grande partie de la recherche a été réalisée sur des composés à structure scheelite comme $CaMO_4, SrMO_4, BaMO_4$ et $PbMO_4$ ($M=W, Mo, V$) [19]. Ces études ont été récemment revues et ont établi que tous les membres de la sous-famille scheelite des tungstates, molybdates et orthovanadates subissent une séquence de transitions de phase structurale entraînées par la pression avec des changements de groupe spatial $I4_1/a \rightarrow I2/a \rightarrow$

P21 / n en bon accord avec les conclusions tirées de l'application du diagramme de Bastide aux composés ABO_4 [20]

I.4 Monotungstates AWO_4

I.4.1. Tungstate de strontium $SrWO_4$

Le tungstate de strontium $SrWO_4$ type scheelite se forme par double décomposition en solution aqueuse entre un monotungstate alcalin et sel soluble de strontium, acétate par exemple. Le sel formé se sépare en un lourd précipité amorphe et blanc [21]. Il se cristallise par fusion d'un mélange de $Na_2WO_4 + SrCl_2 + NaCl$ qui se dépose au fond d'un récipient. Le tungstate de strontium $SrWO_4$ a une structure tétragonale, Avec des paramètres de maille : $a = 5,405 \text{ \AA}$ et $c = 11,90 \text{ \AA}$. Ce sel est peu soluble dans l'eau, mais complètement soluble dans une solution aqueuse bouillante d'acide oxalique, et on peut l'avoir avec plusieurs combinaisons.

Le $SrWO_4$ avec une structure tétragonale de type scheelite présentent une excellente propriété de photoluminescence à une température ambiante [21]. Cependant, peu d'études sur l'activité photocatalytique ont été rapportées dans la littérature [22].

I.4.2. Tungstate de calcium $CaWO_4$

Le tungstate de calcium ($CaWO_4$) est connu comme un matériau de scintillation. En raison de ses excellentes propriétés de luminescence, le $CaWO_4$ a été pratiquement utilisé comme compteur à scintillation, matériau laser, industrie de la céramique, etc. [23]. Récemment, les techniques de détection à basse température ont attiré de plus en plus d'attention. Le scintillateur $CaWO_4$ est considéré comme le matériau cible le plus approprié pour de tels détecteurs, offrant une excellente résolution énergétique et un rendement lumineux élevé à basse température [24]. Cependant, il y a quelques défauts intrinsèques de $CaWO_4$ produits pendant la croissance cristalline par la technique de Czochralski, puisque le taux d'évaporation de WO_3 est plus élevé que celui de CaO [25]. Ces défauts provoquent des absorptions supplémentaires et affectent de façon dramatique la propriété de scintillation du cristal. Par conséquent, l'optimisation de la propriété de scintillation de $CaWO_4$ devient l'objectif principal des recherches sur les matériaux et la luminescence

Le tungstate de calcium ($CaWO_4$), pur ou rare, a été étudié en raison de ses émissions de photoluminescence (PL) dans les régions de longueur d'onde visible du spectre électromagnétique [26] Par exemple, Zhang et al [27] ont analysé le comportement PL de Microsphères de $CaWO_4$ synthétisées par la voie de la solution assistée par un surfactant. Selon ces auteurs, il y a une réduction des intensités

d'émission bleues avec l'évolution de la température. L'absence de bandes d'émission de lumière verte aux températures de l'azote liquide était liée à l'absence de centres de défauts. Thongtem et al [28].

En général, les tungstates à structure tétragonale de type scheelite (groupe spatial $I4_1/a$) sont caractérisés par un arrangement de $[WO_4]$ (coordination tétraédrique) et $[CaO_8]$ (coordination deltaèdre) clusters [29]. Dans cette structure, il y a des liens forts entre $[O-W-O]$ et ses voisins $[Ca-O-Ca]$ les clusters, dont les spectres de vibration internes / externes fournissent des informations sur la structure et le degré d'ordre-désordre dans le réseau [30]. La rupture de symétrie dans ces groupes peut provenir de différents facteurs, tels que: distorsions sur les clusters $[WO_4]$, modifications sur les longueurs de liaison O-W-O, les changements sur les angles dièdres et la formation de lacunes d'oxygène. Il est bien établi que les effets de l'ordre structurel-désordre se produisent à court, moyen ou long terme [30]. Par conséquent, ces types de défauts structuraux modifient la structure de bande électronique des $CaWO_4$, affectant son PL.

I.4.3. Tungstate de barium $BaWO_4$

Ces dernières années, le cristal de tungstate de baryum ($BaWO_4$) avec une structure Scheelite a attiré des intérêts de plusieurs groupes de recherche comme matériau potentiel pour des applications dans la détection de radiation, les lasers à l'état solide, les shifters Raman, etc. [31]. Un gain élevé en régime permanent ainsi que dans des états transitoires en font un cristal actif Raman prometteur [32]. La diminution du niveau de gain Raman même dans les impulsions de pico-seconde est beaucoup plus faible par rapport aux autres cristaux Raman [33]. Basiev et al [34] ont montré que parmi tous les cristaux de scheelite, $BaWO_4$ est le cristal le plus efficace pour le développement des lasers Raman.

Le $BaWO_4$ est un élément asymétrique appartenant à la famille des scheelites avec des structures tétragonales cristallisées ayant le groupe spatial $I4_1/a$ et la symétrie C_{4h}^6 , dans lesquelles les atomes de Ba sont coordonnés à huit atomes O, tandis que les atomes W ont une coordination tétragonale des atomes O; ainsi, les blocs de construction du cristal de $BaWO_4$ sont des amas deltaèdres $[BaO_8]$ et tétraédriques $[WO_4]$ [35]. Les distorsions de ces grappes causées par les déformations des distances de liaison W-O et Ba-O ainsi que par l'inclinaison des angles de liaison O-W-O et O-Ba-O ont un effet significatif sur leur géométrie, leur structure de surface et leur propriétés [35]. Différentes études théoriques ont été publiées sur la géométrie ainsi que sur les propriétés électroniques et optiques de $BaWO_4$ [36].

I.5 Monomolybdates AMoO_4

I.5.1 Molybdate de plomb PbMoO_4

La croissance et les propriétés des cristaux de molybdate de plomb ont été rapportées au paravent par de nombreux auteurs, qui montrent qu'il appartient au système tétragonale de type scheelite avec le groupe d'espace $I4_1/a$ et symétrie C_{4h} ⁶ [37]. Les cristaux de PbMoO_4 ont été préparés en mélangeant les oxydes PbO et MoO_3 au avec PbO_2 et MoO_2 . En particulier, des études théoriques et expérimentales récentes sur les propriétés optiques du molybdate de plomb (PbMoO_4) ont été rapportées dans la littérature [38]. Cette scheelite est un matériau prometteur avec un large potentiel pour différentes applications industrielles, telles que les détecteurs à scintillation [39], filtres biréfringent [40], fibres optiques [41], photoconductivité, luminescence [42], thermoluminescence [43], photocatalyse [44]. Il a une faible perte optique dans la région de 420 nm à 3900 nm et une bonne impédance mécanique d'adaptation acoustique. Récemment, il a reçu beaucoup d'attention comme un cristal scintillateur à basse température pour des applications nucléaires.

I.5.2 Molybdates de strontium SrMoO_4

Les molybdates alcalino-terreux de strontium SrMoO_4 appartenant à des composés avec de grandes lacunes. Les travaux ont montré qu'il y a un intérêt particulier dans une variété d'applications : matériaux inorganiques comme matrice hôte, matériaux de luminescence, applications micro-ondes, de la microélectronique et comme catalyseurs [45]. Ils ont une conductibilité électrique ionique [46], les rayons cathodiques provoquent leur luminescence. Les cristaux de SrMoO_4 ont été préparés en mélangeant des oxydes d'alcalino-terreux avec oxydes de molybdate

La bonne stabilité des molybdates de strontium du point de vue chimique et thermique, leurs qualités mécaniques et optiques sous forme de monocristaux, en font une matrice de choix pour les lasers. Il peut aussi servir de pigment blanc pour des revêtements anticorrosion. D. Chen et al [47] ont décrit la structure de SrMoO_4 avec deux mailles primitives, chacune avec un centre d'inversion. Ils ont également mentionné que Sr et Mo présentent une symétrie ponctuelle S_4 . Par conséquent le molybdène est entouré par quatre atomes d'oxygène en une configuration tétraédrique et l'atome de strontium est entouré par huit atomes d'oxygène [47]. La maille de SrMoO_4 est représentée sur la figure I.1.

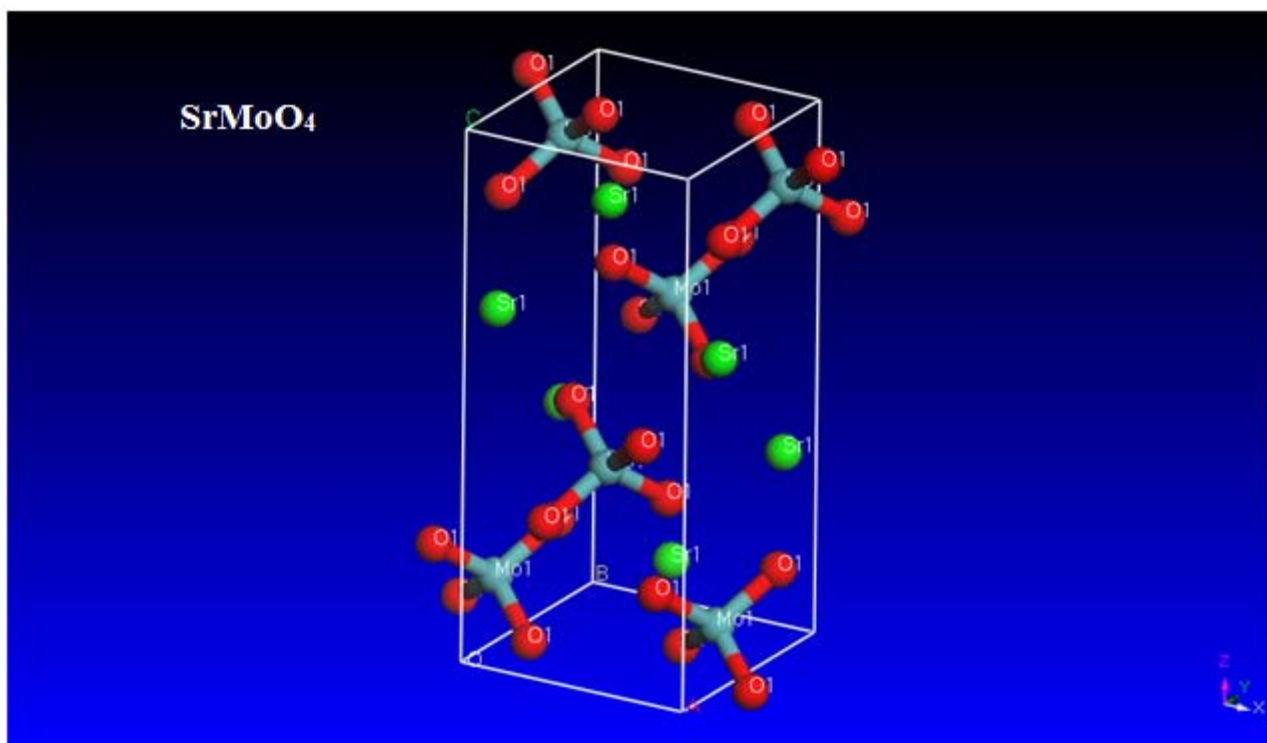


Figure I.1. Structure cristalline des SrMoO_4 .

I.5.3 Molybdates de calcium CaMoO_4

CaMoO_4 est un matériau important des familles de molybdate qui a une grande application potentielle dans les domaines de gamme, tels que le laser à semi-conducteurs, diodes électroluminescentes blanches, fibres optiques, matériaux scintillateurs, capteurs d'humidité et micro-ondes [48]. En raison de leur intérêt technologique, le molybdate de calcium a été récemment étudié par la méthode DFT. Les calculs DFT sont utilisés pour étudier la bande interdite, la densité des états et le coefficient d'absorption [49]. À notre connaissance, il existe des résultats théoriques sur les propriétés électroniques et optiques de CaMoO_4 , y compris la population de liaisons Mulliken, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la réflectivité et la conductivité optique. Afin de bénéficier pleinement des propriétés de CaMoO_4 pour des applications technologiques éventuelles, une étude théorique est nécessaire.

I.6 Orthovanadates AVO_4

I.6.1 Vanadate d'yttrium YVO_4

Les Orthovanadates d'yttrium YVO_4 fait partie des plus importants matériaux hôtes laser, grâce à ses bonnes propriétés thermiques, mécaniques et optiques. Il s'agit d'un cristal optiquement positif avec une large zone de transparence et possède une biréfringence élevée qui est également très utile pour de nombreuses applications, y compris les isolateurs de lumière, les circulateurs de lumière et les polariseurs [50].

La structure du monocristal YVO_4 a été étudiée [51] en utilisant l'angle Diffraction en poudre dispersive. Il a été observé que dans des conditions ambiantes YVO_4 à une structure de type zircon tétragonal. Les spectres Raman et infrarouge du YVO_4 ont été étudiés expérimentalement par Miller et al. [52].

I.6.2 Vanadate de bismuth $BiVO_4$

Le vanadate de bismuth ($BiVO_4$), l'un des semiconducteurs les plus prometteurs pour ses diverses applications potentielles de conversion et de stockage de l'énergie solaire [53], a été consacré à des efforts de recherche considérables.

Il est bien connu que $BiVO_4$ existe principalement en trois phases cristallines : le zircon tétragonal (z-t), la scheelite monoclinique (s-m) et la structure schéelitique tétragonale (s-t) [54]. Le processus de transformation de phase entre eux a été étudié. Lorsque le zircon tétragonal $BiVO_4$ est chauffé jusqu'à 400-500 °C, la scheelite monoclinique $BiVO_4$ est obtenue, inversement, la transformation de phase entre la scheelite monoclinique $BiVO_4$ et la scheelite tétragonale $BiVO_4$ se produit de manière réversible à 255 °C [55]. Zhang et al synthétisé sélectivement le $BiVO_4$ avec différentes phases cristallines et trouvé que $BiVO_4$ monoclinique avec une bande interdite de 2,34 eV a montré une activité photocatalytique supérieure à celle de $BiVO_4$ tétragonale [56].

I.7 Propriétés des polyoxométallates

Les polyoxométallates possèdent de nombreuses propriétés intéressantes sur le plan fondamental ou sur le plan pratique, nous présentons les propriétés les plus étudiées.

- En milieu aqueux, la plupart des polyoxométallates sont solubles et sont des acides forts, d'où la dénomination habituelle d'Isopolyanion ou d'Hétéropolyanion [57] pour ces composés en solution. Cette stabilité, favorise leur utilisation dans certaines réactions de catalyse homogène à la place des acides minéraux conventionnels. Il existe également plusieurs études de l'acidité potentielle des polyoxométallates à l'état solide ou sur supports.

- Dans les milieux organiques, ils sont généralement très peu solubles, mais leur solubilité dépend du solvant [58]. Cette solubilité peut être nettement améliorée s'ils sont transformés en sels d'ammoniums quaternaires.
- La réduction de ces composés conduit à des espèces désignées par bleus et marrons des polyoxométallates. Les polyoxométallates oxydés peuvent fixer plusieurs électrons sans que leur structure initiale soit modifiée. Ces formes réduites peuvent participer à des cycles électrocatalytiques. En effet, la ré-oxydation des formes réduites régénère les formes oxydées, sauf dans quelques cas rares où le HPA (hétéropolyanion de formule $[A_xM_mO_y]^{n-}$, où M représente d'une façon générale l'atome de tungstène, de molybdène, de vanadium etc.,) réduit n'est pas suffisamment stable en solution.
- De nombreux HPAs subissent une photo-réduction sous irradiation UV en présence de composés organiques comme les alcools [59].
- Les HPAS peuvent s'adsorber sur une surface ou être confinés sur cette surface par l'intermédiaire d'un polymère [79]. Plusieurs travaux d'électrochimie consacrés à cette immobilisation des HPA sur des surfaces d'électrodes, y compris dans des matrices d'origine organique ou inorganique [60], montrent que les propriétés physico-chimiques connues en solution sont en général conservées. Ces comportements ont favorisé le développement d'électrodes modifiées originales.
- Des études détaillées sont effectuées pour décrire les propriétés magnétiques dues à la présence de nombreux centres métalliques ferromagnétiques [61]

1.8 Applications des polyoxométallates

Les hétéropolyanions sont utilisés dans de nombreux domaines comme la catalyse, l'électrocatalyse, la médecine, le magnétisme, la science des matériaux, le traitement des déchets radioactifs, etc.

➤ En catalyse

En catalyse, plusieurs procédés catalytiques utilisant les POMs en phase homogène ou hétérogène ont été commercialisés récemment. Environ 70 % de ces applications catalytiques font appel à des hétéropolyacides de type Keggin et à leurs sels [62]. Y sont exploitées en particulier, leur forte acidité, leurs propriétés de réversibilité redox, leur stabilité thermique et leur forte solubilité dans les solvants polaires.

➤ **En médecine**

En médecine, on fait appel à leur activité antivirale et antitumorale. Les propriétés redox, de transfert d'électron et de réservoir d'électron pourraient aussi contribuer à l'activité biologique [63]. Dans ce domaine, des laboratoires ont entamé quelques travaux fondamentaux concernant des substrats biologiques. Ils ont été montré, par exemple, que des hétéropolyanions convenablement choisis permettent l'oxydation de la coenzyme NADH [63] ou de la L-cystéine [64]. Plus récemment, plusieurs études ont été conduites sur l'interaction des POMs avec le sérum albumine humain, l'histone H1, la β -amyloïde [65].

➤ **En science des matériaux**

En science des matériaux, on accorde une attention croissante aux POMs en raison de leur versatilité chimique, structurale et électronique. Citons l'étude de la luminescence des POMs substitués [66]. Dans ce contexte, nous insistons sur le projet de photochimie élaboré par Yamase [66] sur le fonctionnement des cellules photovoltaïques liquides à base d'isopolymolybdates d'ammonium. Les travaux concernant la photo-réduction de divers hétéropolyanions et isopolyanions, en présence de donneurs d'électrons organiques comme, par exemple, les alcools, ont montré que ces polyoxométallates pourraient être intéressants pour la conversion et le stockage de l'énergie lumineuse [67].

➤ **Traitement des déchets radioactifs**

Dans le traitement des déchets radioactifs, les POMs sont considérés comme susceptibles de simuler les espèces colloïdales et minérales présentes dans ces déchets. L'absorption et l'adsorption des actinides par les espèces minérales et colloïdales dans les réservoirs et les effluents de déchets radioactifs est un problème important.

➤ **En électrochimie**

En électrochimie, des travaux ont montré que de nombreux HPAs, notamment ceux qui sont substitués par des métaux de transition tels que Fe^{III} , Cu^{II} ...etc. peuvent exercer une activité catalytique très efficace. A titre d'exemple, certains HPAs peuvent transformer les oxydes d'azote comme NO_2^- , NO_3^- ainsi que NO pour former d'autres composés moins toxiques comme N_2O [68].

Les HPAs peuvent être utilisés pour activer électrochimiquement la surface de divers matériaux d'électrode comme le carbone vitreux par exemple: la modification donne une activation efficace de la

surface de l'électrode vis à vis de la réaction de dégagement d'hydrogène et de la réduction de l'oxygène [61, 69].

➤ **En chimie des solutions**

En chimie des solutions: Réduction des alcools comme par exemple le méthanol en hydrocarbures [70], inversement on peut réaliser une oxydation des hydrocarbures insaturés en cétones, aldéhydes, acides ou alcools [71]. Par exemple, l'oxydation du propylène en isobutylène, en acide acrylique et métacrylique, l'oxydation des hydrocarbures aromatiques, la polymérisation et l'époxydation des oléfines.

➤ **En chimie analytique**

En chimie analytique, les HPAs sont souvent utilisés pour le dosage de plusieurs éléments tels que As, P, Si, Ge, Ti, Zn...etc [72].

➤ **En raison de la photosensibilité**

En raison de la photosensibilité de ces composés, l'acide phosphotungstique a été utilisé il y a longtemps par les photographes comme surface photosensible [73].

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur une famille des polyoxométallates qui ont la formule chimique AMO_4 , en parlons des monomolybdates, monotungstates et orthovanadates ainsi que les propriétés des différents matériaux AMO_4 et leur domaine d'application. On a présenté aussi les structures cristallines type scheelite, wolframite et zircon avec lesquelles nos matériaux peuvent se cristalliser pour pouvoir interpréter pourquoi cette différence des domaines d'application dû aux propriétés propres de chaque matériau.

Références :

- [1] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983;
- [2] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* 98(1998) 199– 218;
- [3] D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, *Cet all, Chem. Rev.* 112(2012) 4016 –4093;
- [4]. Wang BG, Shi EW, Zhong WZ, Yin ZW. *J Inorg Mater* 13(1998) 648–654.
- [5]. Kuzmin A, Purans J. *Rad. Meas.* 33 (2001)583–586.
- [6]. Tamaki J, Fujii T, Fujimori K, Miura N, Yamazoe N. *Sensors and Actuators B* 24 (1995) 396–399.
- [7]. P.Pascal, A. Chrétien, W.Freundlich; *Nouveau traité de chimie minérale*; Paris. 14 (1959)840-861.
- [8]. C. De Marignac, J.Charles ; *Recherches chimiques et cristallographiques sur les tungstates* ; Paris; 1863.
- [9]. Yu SH, Liu B, Mo MS, Huang JH, Li XM, Qian YT. *Adv Funct Mater.* 13(8) (2002)639–647.
- [10] W. Ryba-Romanowski, *Cryst. Res. Technol.* 38(2003) 225.
- [11] D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, M.M. Abraham, B.C. Chakoumakos, L.A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta* 248(1996) 85.
- [12] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley, T. Peters, *Phys. Rev.* 155 (1967) 178.
- [13]. Yu SH, Liu B, Mo MS, Huang JH, Li XM, Qian YT. *Adv Funct Mater* 2002, 13(8):639–647.
- [14] G. Blasse, W.J. Schipper, *Phys. Status Solidi, A* 25 (1974) K163.
- [15] V. Mu`rk, M. Nikl, E. Mihokova´, K. Nitsch, *J. Phys., Condens. Matter* 9 (1997) 249.
- [16] Y. Kashiwakura, O. Kanehisa, *Japan Patent No.* 1(1989)263188.
- [17] W. L. Fan, Y. X. Bu, X. Y. Song, S. X. Sun, X. A. Zhan, *Cryst. Growth and Design* 7 (2007) 2361.
- [18] Y. Hirano, I. Guedes, M. Grimsditch, C. K. Long., N. Wakabayashi, and L. A.85 (2002)1001-1003
- [19] D. Christofilos, S. Ves, and G. A. Kourouklis, *Phys. Status Solidi B* 198 (1996)539.
- [20] D. Errandonea and F.J. Manjón, *Progress in Materials Science* 53 (2008)711.
- [21]. P.Pascal, A. Chrétien, W.Freundlich. 14 (1959)840-861.
- [22]. X. jiang, j. ma, b. lin, y. ren, j. liu, x. zhu, j. tao, j. am. *Ceram. soc*; 90 (2007)977–979 .
- [23] V.B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl, M. Itoh, M. Koike, I.K. Bailiff, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 205110.
- [24] G. Angloher, C. Bucci, G. Angloher, C. Bucci, et all, *Astropart. Phys.* 23 (2005) 325–339.
- [25] A.A. Blistanov, K.V. Zakutailov, M.A. Ivanov, E.V. Kvyat, A.V. Klassen, V.V. Kohurikhin, I.O. Yakimova, *Crystallogr. Rep.* 51 (2006) 661–663.
- [26] I. Trabelsi, M. Dammak, R. Maalej and M. Kamoun, *Phys. B*, 406 (2011) 315.
- [27] Q. Zhang, W.-T. Yao, X. Chen, X. Zhu, Y. Fu, G. Zhang, L. Sheng and S.-H. Yu, *Cryst. Growth Des.*, 7 (2007)1423.
- [28] T. Thongtem, A. Phuruangrat and S. Thongtem, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008)7581.

- [29] W. Hu, W. Tong, L. Li, J. Zheng and G. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 11634.
- [30] V. M. Longo, L. S. Cavalcante, E. C. Paris, J. C. Sczancoski, P. S. Pizani, M. S. Li, J. A. Andr_és, E. Longo and J. A. Varela, *J. Phys. Chem. C*, 115(2011) 5207.
- [31] T.T. Basiev, A.A. Sobol, P.G. Zverev, L.I. Ivleva, V.V. Osiko, R.C. Powell, *Opt. Mater.* 11 (1999) 307.
- [32] T.T. Basiev, V.V. Osiko, *Russ. Chem. Rev.* 75 (2006) 847.
- [33] V.A. Lisinetskii, S.V. Rozhok, D.N. Busko, R.V. Chulkov, A.S. Grabtchikov, V.A. Orlovich, T.T. Basiev, P.G. Zverev, *Laser Phys. Lett.* 2 (2005) 396.
- [34] Haohai Yu, Dawei Hu, Huaijin Zhang, Zhengping Wang, Wenwei Ge, Xinguang Xu, Jiyang Wang, Zongshu Shao, Minhua Jiang, *Opt. Laser Technol.* 39 (2007) 1239.
- [35] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Superlattice Microstruct.* 52 (2012) 78–83.
- [36] O. Gomis, J.A. Sanz, R. Lacomba-Perales, D. Errandonea, Y. Meng, J.C. Chervin, A. Polian, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 054121
- [37] Thongtem, T.; Kaowphong, S.; Thongtem, S. *Solid State Phenom.* 315(2007), 124-126.,
- [38] Tyagi, M.; Sangeeta, Desai, D. G.; Sabharwal, S. C. *J. Lumin.* 22 (2008)128.
- [39] Minowa, M.; Itakura, K.; Moriyama, S.; Ootani, W. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 320 (1992) 500.
- [40] Bademian, L.; Stone, A. *OFC* 1 (2003)59.
- [41] Yao, S. K.; Young, E. H. *IEEE Trans. Son. Ultrason.* 24 (1977) 214.
- [42] Bernhardt, H.; Jena, R. S. *Phys. Status Solidi A* 64 (2006) 207.
- [43] Groenink, J. A.; Blasse, G. J. *Solid State Chem.* 32 (1980) 9.
- [44] Bollmann, W. *Krist. Tech.* 15 (2006) 367.
- [45]. A.P. Azevedo, D.M.A. Melo, C.A. Paskocimas, P.S. Pizani, M.R. Joya, E.R. Leite, E. Longo; *J. Solid State Chem*; 179(2006)671-678;.
- [46]. Z. Jander; *Anorg;Chem*; 192(1930)308.
- [47].D. Chen, K. Tang, F. Li, H. Zheng; *Cryst . Growth*; (2006)247–252.
- [48] R. Graser, E. Pitt, A. Scharmann, G. Zimmerer, *Phys. Status Solidi B* 69 (1975) 359.
- [49] T. Liu, J.F. Yan, *J. Lumin.* 129 (2009) 101.
- [50] W. Ryba-Romanowski, *Cryst. Res. Technol.* 38 (2003) 225.
- [51] X. wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, B. Ferrand, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 064109.

- [52] S.A. Miller, H.H. Caspers, H.E. Rast, *Phys. Rev.* 168 (1968) 964.
- [53] Li, M. T.; Zhao, L.; Guo, L. *J. international journal of hydrogen energy.* 35 (2010) 7127.
- [54] Lim, A. R.; Choh, S. H.; Jang, M. S. *J. Phys: Condens. Matter.* 7 (1995) 7309.
- [55] Bierlein, J. D., Sleight, A. W. *Solid State Commun.* 16 (1975) 69.
- [56] Zhang, X.; Ai, Z. H.; Jia, F. L.; Zhang, L. Z.; Fan, X. X.; Zou, Z. G. *Materials Chemistry and Physics.* 103 (2007)162.
- [57] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly oxometalates*, Springer, Berlin, Heidelberg. (1983).
- [58] T. Wada, *C. R. Acad. Sci.* 259 (1964) 553.
- [59] B. Keita, K. Essaadi, L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.* 259 (1989) 127.
- [60] S. Zhai, J. Liu, J. Jiang, S. Dong, *Electroanalysis.*15 (2003) 14.
- [61] I. M. Mbomekallé, B. Keita, M. Nierlich, U. Kortz, P. Berthet, L. Nadjo, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5143-5152.
- [62] M. T. Pope, A. Müller, Kluwer Academic Publications, Dordrecht, (1994).
- [63] B. Keita, K. Essaadi, L. Nadjo, M. Desmadril, *Chem. Phys. Lett.* 237 (1995)411-418.
- [64] B. Keita, I. M. Mbomekalle, P. de Oliveira, A. Ranjbari, Y. Justum, L. Nadjo, D. Pompon, *J. Cluster Sci.*17(2) (2006) 221-233
- [65] G. Zhang, B. Keita, J. -C. Brochon, P. de Oliveira, L. Nadjo, C. T. Craescu, S. Miron, *J. Phys. Chem. B.* 111(7) (2007) 1809-1814.
- [66] T. Yamase, T. Ikwa, *Inorg. Chim. Acta.* 45 (1980) 55.
- [67] E. Papaconstantinou, *J. Chem. Soc.*12 (1982).
- [68] B. Keita, I. M. Mbomekalle, L. Nadjo, R. Contant, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 267-273.
- [69] B. Keita, L. Nadjo, *Mat. Chem. and Phys.* 22 (1989)77.
- [70] T. Baba, J. Sakai, H. Watanabe, Y. Ono, *Bull. Chem. Soc., Jpn.* 55 (1982) 2555.
- [71] T. M. Anderson, K. I. Hardcastle, N. Okun, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6418-6425.
- [72] R. Contant, J. M. Fruchart, G. Hervé, A. Tézé, *C.R. Acad. Sci. Ser. C.* 278 (1974)199.
- [73] P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographiques*, Paul Montel, Ed. Paris (1976).

CHAPITRE II

Le cadre théorique

II.1.Introduction

Les calculs *ab initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique.

La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations. Dans ce chapitre, les principales méthodes de résolution de ces équations seront brièvement exposées.

II.2. Equation de Schrödinger

Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique ; atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécules ou solides sont en principe déterminés par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger généralisée [1-3]:

$$\hat{H}\Psi(R, r, t) = -i \frac{\partial \Psi(R, r, t)}{\partial t} \quad \text{II.1}$$

Ou

\hat{H} : opérateur Hamiltonien total du système à plusieurs corps

$\Psi(R, r, t)$: La fonction d'onde multiparticules.

On peut séparer l'équation (II.1) en deux équations, une pour le temps et une pour l'espace en utilisant

$$\Psi(\{R_i\}, \{r_i\}, t) = \Psi(\{R_i\}, \{r_i\})\Theta(t) \quad \text{II.2}$$

$\{r_i\}$: variables décrivant la position des électrons

$\{R_i\}$: variables décrivant la position des noyaux

Si le système est non relativiste, indépendant du temps, l'équation de Schrödinger peut s'écrire comme suit :

$$\hat{H}\Psi(\{R_i\}, \{r_i\}) = E\Psi(\{R_i\}, \{r_i\}) \quad \text{II.3}$$

E : représente l'énergie totale du système.

L'opérateur Hamiltonien non relativiste, \hat{H} , associe à un système à plusieurs corps constituée de A noyaux de masse M_i et de charge Z_i décrits par les vecteurs de positions R_i et

de N électrons d'une masse m décrits par les vecteurs de positions \mathbf{r}_i , s'écrit en unité atomique comme suit :

$$\hat{H} = T_N(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{NN}(\mathbf{R}) \quad \text{II.4}$$

T_N : l'énergie cinétique nucléaire

T_e : l'énergie cinétique électronique.

U_{NN} : l'interaction coulombienne répulsive inter-noyaux.

U_{ee} : l'interaction Coulombienne répulsive inter-électrons.

U_{Ne} : l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux.

Ces opérateurs peuvent s'écrire (en unités électrostatiques telles que $4\pi\epsilon_0 = 1$) :

$$T_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad \text{et} \quad T_N(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar}{2M} \sum_I^A \nabla_I^2 \quad \text{II.5}$$

$$U_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{et} \quad U_{NN}(\mathbf{R}) = \sum_{I < J}^A \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad \text{II.6}$$

$$U_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad \text{II.7}$$

Où

$$\hbar = h/2\pi.$$

h : la constante de Plank.

m : la masse d'un électron.

M : la masse du noyau.

Z : la charge du noyau.

Pour avoir les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants, et ainsi toutes les informations que l'on cherche sur notre système, on doit résoudre l'équation de Schrödinger (II.3) avec l'Hamiltonien (II.4). Cependant, ce Hamiltonien est trop compliqué ce qui fait la résolution analytique de (II.3) avec celui-ci est presque irréalisable sauf dans des cas plus simples tels que ceux de l'atome d'hydrogène.

En effet, plusieurs caractéristiques contribuent à cette difficulté, mais la plus importante est qu'il s'agit d'un système multiéléments à plusieurs corps, la nature de l'interaction de Coulomb de deux corps rend l'équation de Schrödinger ci-dessus inséparable. Pour cela la plupart des approches de la physique quantique ont commencé à simplifier et

approximer la résolution analytique de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps.

II.3.Approximation de Born-Oppenheimer

Born et Oppenheimer sont les premiers qui ont fait une approximation pour la résolution de l'équation (II.3) [4]. Cette approximation a pour but la simplification de l'équation de Schrödinger et consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau (pour le noyau du tungstène, le rapport de masse dépasse 3.10^5) [5]. De ce fait la relaxation électronique est instantanée par rapport au mouvement des noyaux (les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement). De ce fait, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans les solides se déplacent dans le champ de noyaux fixes.

Donc Born et Oppenheimer ont considéré que les noyaux sont fixes, ce qui nous donne que l'énergie cinétique des noyaux peut être négligé alors le terme T_N dans l'équation (II.4) s'annule, et celui décrivant l'interaction coulombienne répulsive inter-noyaux devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée ($U_{NN} = \text{Cste}$) et donc n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. En outre, le terme décrivant l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires ($U_{Ne} = U_{\text{ext}}$). L'Hamiltonien résultant de cette approximation n'est constitué alors que par des contributions de type électroniques ; mono électronique pour T_e et U_{Ne} , et biélectronique pour U_{ee} , et par conséquent il se nomme l'Hamiltonien électronique. Ce Hamiltonien décrit les mouvements des N électrons dans le champ électrostatique de A noyaux fixes (A charges positives fixes).

Pour la solution de l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\psi_e(\{r_i\}, \{R_i\})$:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \text{II.8}$$

Sachant que \hat{H}_e est l'hamiltonien électronique

$$\hat{H}_e = T_e + U_{ee} + U_{Ne} \quad \text{II.9}$$

Toutes les méthodes *ab initio* se basent sur ces deux dernières équations (II.8 et II.9) pour le calcul de la structure électronique.

II.4. Approximation de Hartree et Hartree-Fock

Cette méthode est une méthode plus élaborée qui prend en compte des considérations physiques similaires à l'approximation du champ central.

Le point de départ de cette méthode est de considérer en effet que chaque électron est soumis à un potentiel qui prend en compte l'attraction du noyau écrané par la répulsion due aux autres électrons. Par conséquent, chaque électron du système poly électronique sera décrit. Cette méthode, proposée par Hartree, consiste en une méthode d'itération originale fondée sur l'auto-cohérence (self-consistency) du champ électronique [5].

$$\Psi(\{R_i\}, \{r_i\}) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \cdot \Psi_3(\vec{r}_3) \dots \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad \text{II.10}$$

Ce qui nous donne la résolution des équations du système comme suit :

$$H_H \Psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad \text{II.11}$$

Cependant, la méthode de Hartree ne satisfaisait pas au principe d'exclusion de Pauli, c'est à dire que la fonction d'onde totale des électrons devait être antisymétrique. L'amélioration de cette méthode a en fait été apportée par Slater et Fock en 1930 [6], et c'est cette généralisation que nous allons présenter. Par sa propre fonction d'onde et sera donc dans un état énergétique donné [7].

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_2) & \Psi_3(r_3) & \dots & \Psi_n(r_n) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \Psi_3(r_2) & \dots & \Psi_n(r_3) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Psi_1(r_n) & \Psi_2(r_n) & \Psi_3(r_n) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad \text{II.12}$$

Où Ψ_i est une spin-orbitale, produit d'une orbitale d'espace et par sa fonction de spin associée

En définissant pour chaque électron d'un système un hamiltonien de cœur $\hat{H}(i)$ par :

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}(i) = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_i \frac{Z_i}{R_i - r} \right] \quad \text{II.13}$$

Après l'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde l'énergie de Hartree-Fock sera :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{SD} | \hat{H} | \Psi_{SD} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \left[\iint |\Psi_i(r_i)|^2 \cdot \frac{1}{|r_i - r_j|} \cdot |\Psi_j(r_j)|^2 \cdot dr_i \cdot dr_j - \iint \Psi_i(r_i) \cdot \Psi_j^*(r_j) \cdot \frac{1}{r_i - r_j} \cdot \Psi_j(r_i) \cdot \Psi_i^*(r_j) \cdot dr_i \cdot dr_j \right] \quad \text{II.14}$$

C'est l'expression de l'énergie cinétique plus l'énergie d'attraction entre noyaux et électrons.

La méthode de Hartree-Fock permet d'obtenir l'expression des valeurs d'énergie atomique, du moins pour l'état fondamental. La différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation.

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système cristallin nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique, c'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais *Density Functionnal Theory* a été considérablement développée pour l'étude des systèmes solide et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications physique :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes cristallin de plus grandes tailles.

a) Théorème de Hohenberg-Kohn

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_e (équation II.9), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$ fixe complètement l'hamiltonien H_e . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe $v_{ext}(\mathbf{r})$, nous pouvons déterminer de façon unique

l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé. Il existe deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [7] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel $v_{ext}(\mathbf{r})$ est, en effet, déterminé, à une constante près, par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Puisque ρ fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Ainsi pour un système défini par un nombre d'électrons (N), des positions (R_α) et des charges nucléaires (Z_α), par ajout de la densité électronique (ρ), nous pouvons construire l'hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde (Ψ_{fond}) et à l'énergie (E_{fond}) fondamentales propres de ce système :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \Psi_{fond} \Rightarrow E_{fond} \quad \text{II.15}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$, $E = E[\Psi]$, que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui dépendent du système (N, v_{ext}) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{cases} E[\rho(\vec{r})] = [F_{HK}\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})dr \\ E[\rho(\vec{r})] = [T_e\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{e-noy}[\rho(\vec{r})] \\ F_{HK}[\rho(\vec{r})] = [T_e\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \end{cases} \quad \text{II.16}$$

Où

F_{HK} : Les termes indépendants du système regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn.

$T_e[\rho]$: L'énergie cinétique électronique.

$V_{e-e}[\rho]$: L'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème [7] que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}]$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\rho_{test}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{test}(\vec{r}) dr = N$ et associée à un potentiel extérieur v_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $E|\rho_{fond}|$.

Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité, $E|\rho_{fond}|$ et non d'une fonction d'onde, $E|\Psi|$ [8,9]. Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai.

A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad \text{II.17}$$

On conclut que :

- Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe v_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.
- L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.
- L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

b) Approche de Kohn-Sham :

Kohn et Sham [10] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système

réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + U_H[\rho] + U_{exc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad \text{II.18}$$

$T_0[\rho]$: L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant

$U_H[\rho]$: Le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge)

$U_{exc}[\rho]$: La fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique appelée énergie d'échange-corrélation

$V_{ext}[\rho]$: L'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $U_{exc}[\rho]$. L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi(\vec{r}) \quad i=1, \dots, N \quad \text{II.19}$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

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

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{II.21}$$

L'équation (II.19) correspond aux équations de Kohn et Sham et doit être résolue de façon auto-cohérente, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (II.19) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée à partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

Beaucoup de travaux ont suivi à ce jour ceux de Kohn et Sham afin de trouver une forme approchée du potentiel d'échange et corrélation. On va citer les plus utilisées. Kohn et Sham ont considéré que la densité varie lentement dans l'espace, alors ils ont exprimés le potentiel d'échange et de corrélation à l'aide de l'énergie d'échange et corrélation (équation II.21).

Cette dernière est approximée par l'expression du champ moyen :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})\delta r \quad \text{II.22}$$

Ceci est connu par l'approximation de la densité locale (LDA) [11]. La LDA a donné ces preuves dans plusieurs domaines de la physique des solides et de la chimie quantique. Ceci n'exclut pas quelques échecs subits par cette approximation [12,13]. Pour remédier aux erreurs de la LDA, il y a eu d'autre approximation, la LSDA (*Local Spin Density Approximation*) [14,15], puis la GEA (*Gradient Expansion Approximation*) [16,17] et la GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [18,19] où on tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. L'énergie d'échange et corrélation dans le cadre de la GGA a pour forme général :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int V_{xc}(\vec{r})[\rho(\vec{r}); \nabla\rho(\vec{r})] \cdot \rho(\vec{r}) dr \quad \text{II.23}$$

II.6. Implémentation de la DFT :

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons vu qu'il était nécessaire d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation afin de pouvoir appliquer la DFT en pratique. L'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation du terme d'échange-corrélation sont de nature fondamentale, tandis que pour pouvoir résoudre en

pratique les équations de Kohn et Sham le traitement numérique introduit des approximations supplémentaires, qui sont néanmoins maîtrisées par l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio.

Dans cette section, nous allons donner une vue globale de principaux choix d'implémentation de la DFT et introduire deux approximations numériques : l'échantillonnage de la zone de Brillouin ou grille de points k et l'énergie de coupure, qui définit la taille de la base d'ondes planes utilisée dans le développement en série des fonctions de Bloch.

II.6.1. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

a. Théorème de Bloch

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. En termes mathématiques, si l'on appelle $V(\vec{r})$ le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, cette définition d'un réseau cristallin impose :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad \text{II.24}$$

Où :

\vec{R} : est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace.

En conséquence, l'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau. Toute fonction propre peut de ce fait être écrite comme le produit d'une fonction $u_G(\vec{r})$ qui possède la périodicité du réseau et par une onde plane $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$, avec \vec{G} tout vecteur dans l'espace réciproque :

$$\Phi(\vec{r}) = u_G(\vec{r}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \text{II.25}$$

Etant donné qu'il existe un nombre infini de vecteurs dans l'espace réciproque, l'hamiltonien d'un tel système est par conséquent caractérisé par un nombre infini de vecteurs

propres. Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch qui stipule que "toute fonction d'onde mono électronique d'un réseau cristallin $\Phi_{\vec{k}}^n$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ et une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ " :

$$\Phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad \text{II.26}$$

Ou :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) \quad \text{II.27}$$

Ou :

\vec{k} : représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal.

n : correspond à l'indice de bande.

La base d'ondes planes est complète et orthonormale et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes. La fonction périodique $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \text{II.28}$$

Où :

\vec{G} : Représente le vecteur du réseau réciproque.

Ω : Représente le volume de la cellule de simulation.

Afin de réaliser une interpolation optimale, des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points k ont été développées. En utilisant les propriétés de symétrie du cristal étudié, on peut donc se contenter de choisir ces points à l'intérieur de la partie irréductible de la zone de Brillouin, ce qui simplifie davantage le problème.

La technique utilisée en pratique a été introduite par Monkhorst et Pack [22]. Elle consiste à définir une grille de points k judicieusement choisis dans chaque direction de l'espace réciproque que nous allons noter dans la suite $k \times k \times k$.

b. Méthode des pseudos potentiels

La base d'ondes planes décrit avec la même résolution chaque partie de l'espace. Ainsi les électrons de cœur et de valence sont décrits avec la même précision. Compte tenu de la variation rapide de la densité électronique près des noyaux, une telle approche nécessiterait un nombre prohibitif de vecteur \vec{K} pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

Les propriétés chimiques d'un système sont gouvernées par les électrons de valence. Il est donc tentant d'éliminer les électrons de cœur dont les fonctions d'onde et donc la densité électronique oscillent très rapidement près des noyaux. C'est ce que permettent de faire les pseudos potentiels : ils reproduisent les interactions entre électrons de cœur et électrons de valence, tout en adoucissant le potentiel ressenti par ces derniers près des noyaux. Les pseudo potentiels permettent donc d'obtenir des pseudo fonctions d'onde dépourvues de nœuds dans les régions proches des cœurs ioniques. Le nombre de vecteur \vec{K} nécessaire pour les décrire est donc très inférieur à celui nécessaire pour décrire les fonctions d'ondes « tous électrons ».

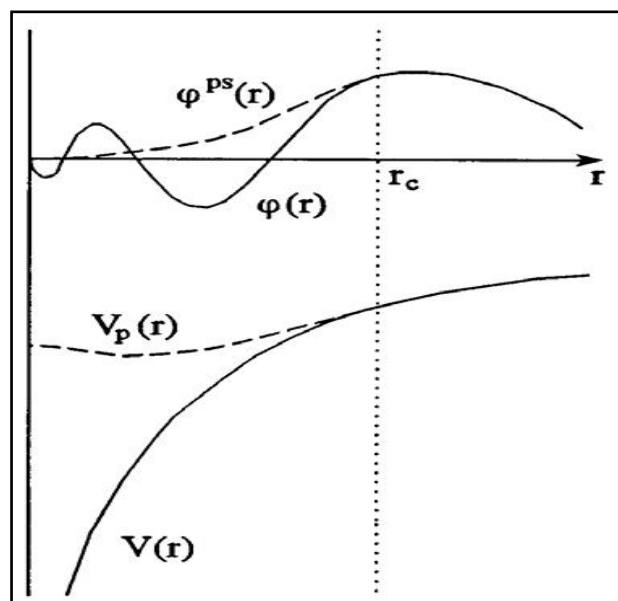


Figure II.1. Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous-électrons [$\varphi(\mathbf{r})$] et du potentiel de cœur [$V(\mathbf{r})$] par une pseudo-fonction d'onde [$\varphi^{\text{ps}}(\mathbf{r})$] et un pseudo-potential [$V_p(\mathbf{r})$] respectivement.

Cette opération conduit à l'élimination des nœuds et des oscillations de la fonction d'onde qui résultent des conditions d'ortho-normalisation permettant ainsi de traiter les pseudo-fonctions en utilisant un nombre réduit d'ondes planes comparativement au cas des fonctions d'onde réelles [21].

Les pseudo-potentiels à norme conservée [23] sont construits de façon à assurer, pour une distance inférieure au rayon de coupure, une charge équivalente entre la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde « tous électrons ». Cette méthode permet de générer des pseudo-potentiels fiables et transférables mais difficilement utilisables pour les métaux de transitions par exemple : bien qu'adouci, le potentiel près des noyaux restent "dur" et nécessite toujours un nombre élevé d'ondes planes, donc un coût numérique important.

Il est alors préférable d'utiliser des pseudo-potentiels ne conservant pas la norme. Ceux-ci permettent d'adoucir encore davantage le potentiel en dessous du rayon de coupure ; les développements en ondes planes peuvent être davantage tronqués, ce qui permet d'alléger considérablement le coût numérique. Ces derniers ont été développés par D.Vanderbilt [24] et sont appelés potentiels ultra-doux, "Ultra-Soft" ou USPP.

c. Méthode ondes planes : l'énergie de coupure

Une base d'ondes planes est complète et ortho-normale ; toute fonction continue et périodique peut y être développée, en particulier la fonction périodique $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ qui admet le développement en série de Fourier suivant:

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad \text{avec } n=1,\dots,N_e \quad \text{II.29}$$

Ou :

\vec{G} : Représente le vecteur du réseau réciproque.

\vec{K} : Vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'ondes planes, N_{pw} , peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{G} et \vec{K} . En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou cut-off energy), E_{cut} , qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{K} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad \text{II.30}$$

Qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes, N_{pw} :

$$N_{pw} \approx N_K \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad \text{II.31}$$

Où N_K est le nombre de vecteurs \vec{K} à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation. Une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base (augmentation du nombre d'ondes planes) et d'améliorer ainsi la précision des calculs, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul.

L'énergie minimale permettant un traitement correct du problème dépend du pseudo-potentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats.

II.7. Propriétés des matériaux

II.7.1 Propriétés élastiques

Un corps solide soumis à des forces externes, ou un corps dans lequel une partie exerce une force sur des parties voisines, est dans un état de contrainte. Si de telles forces sont proportionnelles à la surface de la pièce donnée, la force par unité de surface est appelée contrainte. La contrainte dans un matériau cristallin est une quantité dépendante de la direction et par conséquent, est généralement décrite par le tenseur des contraintes C_{ij} .

Si toutes les parties du corps sont en équilibre et les forces du corps sont absentes (les forces du corps peuvent être produites, par exemple, par une distribution de charges électrostatiques en présence d'un champ électrique, mais sont absentes dans les cas d'intérêt), l'équation (dans la convention suivante d'Einstein pour la sommation est appliquée) doit être comblé.

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial x_j} = 0 \quad \text{II.32}$$

Les symboles x_i désignent les axes cartésiens. Les déformations du solide causées par la contrainte exercée sont décrites par le tenseur de déformation. Si u_i est le déplacement d'un point x_j dans un solide déformé, le tenseur de déformation est alors défini comme

$$C_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{II.33}$$

Les composantes diagonales C_{11} , C_{22} et C_{33} sont appelées déformations de traction, tandis que les autres composantes sont habituellement dénommées déformations de cisaillement. Les tenseurs de contrainte et de déformation sont symétriques (en l'absence de couples de corps).

La théorie linéaire de l'élasticité fournit une description mathématique du fait phénoménologique, que les élongations et distorsions relatives (ou déformations en général) sont linéairement proportionnelles aux contraintes appliquées, à condition que ces contraintes soient maintenues à de petites amplitudes convenables. Une fois les contraintes éliminées, un corps élastique linéaire idéal revient à l'état non contraint. Ce modèle théorique ne se réfère à aucun modèle pour la matière réelle, et la nature atomistique de la matière n'entre pas comme condition préalable à ce concept.

La gamme de la contrainte pour laquelle l'hypothèse ci-dessus s'applique est appelée la limite élastique. Au-delà de la limite d'élasticité, un effet non linéaire rompt la proportionnalité (linéaire) entre la contrainte et la déformation, et pour les grandes contraintes, une dissipation plastique rend la déformation irréversible.

a. Élasticité cristalline

La relation linéaire la plus générale qui relie le stress à la déformation est fournie par la version généralisée de la loi bien connue de Hooke,

$$\delta_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad \text{II.34}$$

Dans lequel :

δ_{ij} : désigne le tenseur de contrainte,

ε_{kl} : Le tenseur de déformation et les éléments du tenseur de quatrième ordre

C_{ijkl} : Sont les constantes dites élastiques.

Les constantes élastiques et les modules d'élasticité sont des paramètres fondamentaux de matériaux fournissant une information détaillée sur les propriétés mécaniques des matériaux. La connaissance de ces données peut permettre de prédire le comportement mécanique dans de nombreuses situations différentes. Alors que δ_{ij} et ε_{kl} sont symétriques et n'ont donc que 6 éléments indépendants, le nombre de 81 constante élastique est réduit par des arguments de symétrie à un total de 21. La densité d'énergie élastique U , définie comme

l'énergie totale par volume, est obtenu à partir du tenseur des contraintes (force par unité de surface) par intégration de la loi de Hooke

$$U = \frac{E}{V} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \delta_{ij} \varepsilon_{kl} \quad \text{II.35}$$

En tenant compte des arguments de symétrie supplémentaires imposés par le réseau cristallin, le nombre de constantes élastiques diminue encore.

Les éléments C_{ijkl} se réduisent à 21 éléments indépendants dans le cas le plus général, et 6 pour le système tétragonal [25].

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{Pour système tétragonal}} \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}$$

Les constantes élastiques caractérisent la capacité d'un matériau à se déformer sous de faibles contraintes et fournissent des informations utiles sur son caractère de liaison et sa stabilité structurelle.

En appliquant les constantes élastiques obtenues, on peut calculer le module de compressibilité B et le module de cisaillement G selon le schéma moyen de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [26], Pour le cristal tétragonal, les formules sont :

$$B_v = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad \text{II.36}$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad \text{II.37}$$

$$G_v = \frac{1}{30} [M + 3(C_{11} - C_{12}) + 12C_{44} + 6C_{66}] \quad \text{II.38}$$

$$G_R = 15 \left(\frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3(C_{11} - C_{12})^2 + 12C_{16}^2}{(C_{11} - C_{12})d^2} \right)^{-1} \quad \text{II.39}$$

Ou :

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$$

$$d^2 = (C_{11} - C_{12})C_{16} - 2C_{16}^2$$

Et

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}, \frac{G_V + G_R}{2}$$

En utilisant le module de compressibilité et de cisaillement calculé, nous pouvons évaluer le module de Young (en moyenne) et le coefficient de Poisson, qui sont obtenus par les formules suivantes:

$$E = 9BG / (3B + G) \quad \text{II.40}$$

$$\nu = (3B - 2G) / (2(3B + G)) \quad \text{II.41}$$

Pour déterminer l'anisotropie des propriétés mécaniques des trois matériaux, l'indice universel d'anisotropie A^U [27] et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité A_B et en cisaillement A_G introduits par Chung et Buessem [28] définis comme:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad \text{II.42}$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad \text{II.43}$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad \text{II.44}$$

II.7.2 Propriétés optiques

Les différentes façons dont la lumière interagit avec la matière sont l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion ou l'émission. Ces propriétés dépendent de l'énergie. L'étude des propriétés optiques des solides est un outil puissant pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux. Par conséquent, des informations sur la valeur propre de l'énergie et la fonction propre de l'énergie sont nécessaires pour calculer les propriétés optiques dépendantes de la fréquence et de l'énergie.

a. Fonction diélectrique

Les transitions inter-band des électrons quasi-libre entre la BC et la BV produisent la fonction diélectrique dans le cas d'un diélectrique, homogène et non magnétique, \vec{P} est lié au champ électrique \vec{E} par l'équation $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$, ϵ_0 étant la permittivité du vide et χ la susceptibilité électrique qui représente la capacité du diélectrique à être polarisé par un champ électrique [29]

L'induction électrique dans le solide \vec{D} est donnée par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}, \quad \text{II.45}$$

Ou :

$$\epsilon_r = 1 + \chi$$

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de conduction et les bandes de valence. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire, donnée par : $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est donnée

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum \int \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\langle \varphi_{ck} | e \cdot p | \varphi_{vk} \rangle|^2 \delta(E_c(\omega) - E_v(\omega) - \hbar\omega) \quad \text{II.46}$$

Avec :

φ_{vk} : est l'état initial rempli d'énergie E_v

φ_{vk} : est l'état final vide d'énergie E_c .

La fonction δ contient la probabilité de transition qui n'est différente de zéro que si la différence d'énergie entre les états finaux et initiaux est égale à l'énergie des photons. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ du constant diélectrique dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption. On peut tirer les transitions inter-bandes directes à partir de l'identification avec la structure de bandes d'énergie [30].

La partie réelle de la fonction diélectrique peut être calculée à partir de $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kronig [31] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{II.47}$$

b. Indice de réfraction $n(\omega)$ le coefficient d'absorption $I(\omega)$:

Dans un milieu absorbant, l'indice de réfraction est un nombre complexe réel et imaginaire dont la partie imaginaire rend compte de l'atténuation de l'onde (absorption de l'onde dans le milieu), les milieux biréfringence $\Delta n = n(x) - n(z)$ possèdent deux indices, un ordinaire et un extraordinaire avec des valeurs différentes.

On peut dire que l'indice de réfraction résulte d'un phénomène microscopique de la polarisation des atomes du fait de l'onde électromagnétique incidente.

L'absorption en optique, ou en électromagnétisme, désigne un processus physique par lequel l'énergie électromagnétique incident dans le milieu est transformée en une autre forme d'énergie.

Au niveau des photons (quanta de lumière), l'absorption représente le phénomène par lequel l'énergie d'un photon est prise par une autre particule, par exemple un atome dont les électrons de valence effectuent une transition entre 2 niveaux d'énergie électronique. Le photon est alors détruite par l'opération, l'énergie électromagnétique est absorbée et transformée en énergie électronique.

References:

- [1]. E. Schrodinger. (zweite Mitteilung). Ann. Physik 79 (1926) 489.
- [2]. E. Schrodinger. The Physical Review, 28 (1926)1049.
- [3]. E. Schrodinger. (vierte Mitteilung). Ann. Physik. 81(1926) 109.
- [4]. M. Born, J. R. Oppenheimer. Ann Phys. 87 (1927) 457.
- [5]. D. R. Hartree. Proc: Combridge Philos. Soc 24(1928) 89.
- [6]. V. Fock. Z. Phys. 61 (1930) 795.
- [7]. P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. B (1964)136, 864.
- [8]. M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. 76 (1979)6062.
- [9]. M. Levy, Phys. Rev. A 26(1982)1200.
- [10]. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev. 140 (1965)1133.
- [11]. D.M. Ceperley, B.J. Alder. Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [12]. P. L. Taylor, O. Heinonen. Cambridge University Press, New York, (2004) 191.
- [13]. P. Flude. Berlin; Heidelberg; New York: Springer, (1995) 49.
- [14]. U. V. Barth, L. Hedin. J. Phys. C 5, (1972) 1629.
- [15]. A. K. Rajagopal, J. Callaway. Phys. Rev B. 7, (1973) 1912.
- [16]. F. Herman, J. p. Van Dyke, I. P. Ortenberger. Phys. Rev Lett. 22, (1969) 807.
- [17]. P. S. Svendsen, U. V. Barth. Phys. Rev B. 54, (1996) 17402.
- [18]. D. C. Langreth, M. J. Mehl. Phys. Rev. Lett. 47, (1981) 446.
- [19]. J. P. Perdew. Phys. Rev. B 33, (1986) 8822.
- [20]. R. M. Martin, Electronic structure, Basic theory and practical methods, Cambridge University Press (1993).
- [21]. Ch. Frayret, Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, PhD thesis, Université de Bordeaux I (2004).
- [22]. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13(1976)5188.
- [23]. D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang, « Norm-Conserving Pseudopotentials », Phys. Rev. Lett., 43(1979)1494-1497,.
- [24]. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, 41(1990)7892-7895.
- [25] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du Signal. Ed. Masson, Paris 6(1974) 407 .

[26] Martin H. Sadd., ELASTICITY Theory, Applications, and Numerics. Elsevier Inc. (2005).

[27] L. Li, W. Wang, H. Liu, et al., J. Phys. Chem. C 113 (2009) 8460.

[28] Q. J. Liu, Z. T. Liu, and L. P. Feng, Comp. Mater. Sci.47 (2010) 1016.

[29] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.

[30] OUAHRANI Tarik, calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L) APW, TLEMCEN, Janvier 2011.

[31] Ali H. Reshak , T. Ouahrani , R. Khenata et all , Computational Materials Science 50 (2011) 886–892.

CHAPITRE III
Monomolybdates AMoO₄

III.1 Introduction

Les molybdates de cations bivalents relativement grands (rayon ionique $>0,99 \text{ \AA}$) (Ca, Pb, Sr) se cristallisent généralement sous la forme de structure dite scheelite, où l'atome de molybdène adopte une coordination tétraédrique figure III.1 [1] Les molybdates de type scheelite sont solubles sur toute la gamme de composition [2], ce qui donne une riche famille de composés en solution à l'état solide.

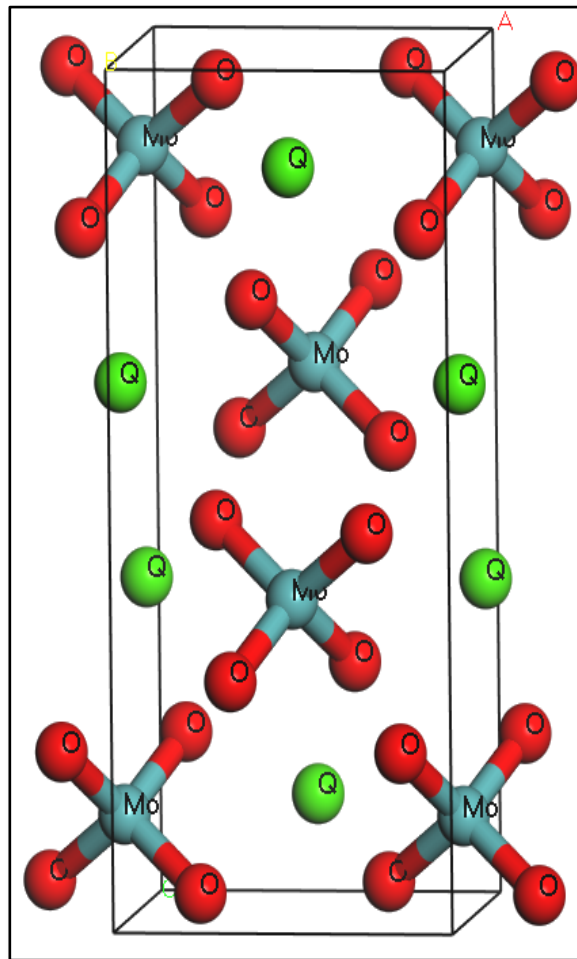


Figure III.1. Structure cristalline des AMoO_4

Les AMoO_4 ($A = \text{Ca, Pb, Sr}$) sont des cristaux très intéressants en raison de leur application potentielle, de leurs propriétés structurales et de nombreuses applications prometteuses dans divers domaines tels que les matériaux luminescents, les matériaux scintillants, les masers optiques, les fibres optiques, les déflecteurs acousto-optiques, conducteurs ioniques, applications micro-ondes et catalyseurs [3-8].

III.2 Procédures du calcul par la DFT

Les différentes propriétés structural, élastique et optique des AMoO_4 son calculées avec le code CASTEP (disponible sous licence au laboratoire de Physique des matériaux de l'université de Laghouat) [9] basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (*DFT*), le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (*PW-PP*). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (*GGA-PBE*) [10].

Nous avons procéder à l'optimisation des structures AMoO_4 pour calculer leur propriété physique par le code ab-initio. Pour avoir une structure bien optimisé on doit aborder le calcul par une étude de convergence de l'énergie totale de la maille en fonction de :

- L'énergie cinétique de coupure E_{cut} afin de limité le nombre des ondes planes dans la base ou la fonction d'onde est définit.
- L'échantillonnage des points K de la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque. ensuite on passe à l'optimisation de la structure qui consiste à minimiser à la fois l'énergie totale de la maille et les forces exercées sur les atomes en fonction des positions atomiques x, y et z et en fonction des paramètres de maille a, b, c.

III.3 Etude de convergence

Le tableau III.1 exhibe les électrons de valences pris en considération durant les calculs par le code CASTEP.

Tableau III.1. Electrons de valences des atomes Mo, O, Sr, Pb, Ca.

Matériaux	Atome	Electron de valence
SrMoO₄	O	2s 2p
	Mo	4s 4p 4d 5s
	Sr	4s 4p 5s
PbMoO₄	Pb	5d 6s 6p
	CaMoO₄	
	Ca	3s 3p 4s

III.3.1 Convergence de l'énergie cinétique de coupure (E_{cut})

Avant de passer au calcul des différentes propriétés il faut déterminer tout d'abord les paramètres de calcul. Dans les figures III.2-III.4 nous représentons la variation de l'énergie totale de la maille en fonction de l'énergie cinétique de coupure des $AMoO_4$ ($A = Ca, Pb, Sr$). On fait varier aussi l'énergie en fonction des points K point (figure III.5-III.7) jusqu'à ce qu'on obtient la convergence de celle-ci.

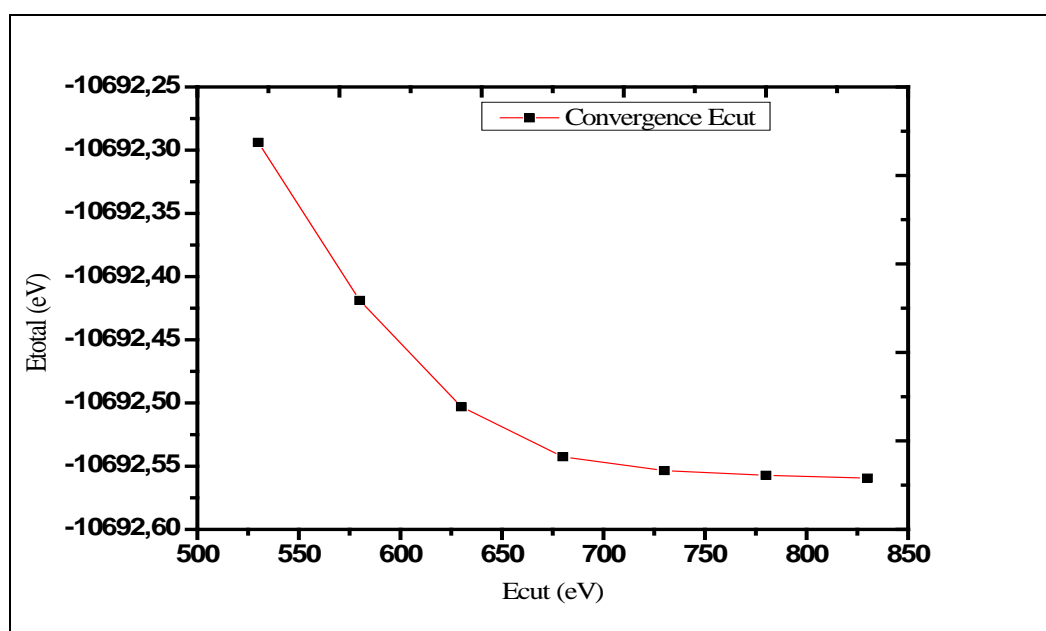


Figure III.2 Convergence de l'énergie en fonction de la variation de E_{cut} pour $PbMoO_4$

Tableau III.2. Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs E_{cut} (nkpt=175) pour $PbMoO_4$

E_{cut}	E_{tot}	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
430	-10692,1123	$7,57469 E^{-06}$
480	-10692,1933	$9,40303 E^{-06}$
530	-10692,2938	$1,16971 E^{-05}$
580	-10692,4189	$7,87468 E^{-06}$
630	-10692,5031	$3,69416 E^{-06}$
680	-10692,5426	$1,03895 E^{-06}$
730	-10692,5537	$3,33035 E^{-07}$
780	-10692,5573	$8,66022 E^{-07}$
830	-10692,5665	$1,56022 E^{-08}$

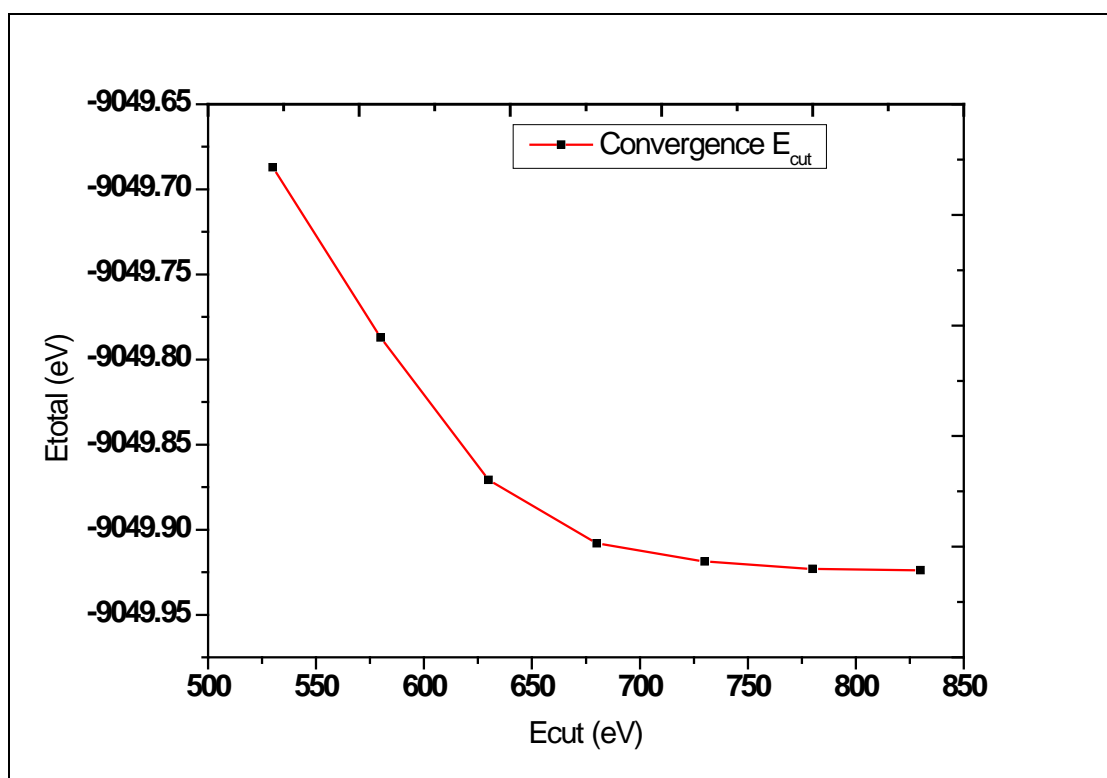


Figure III.3 Convergence de l'énergie en fonction de la variation de E_{cut} pour CaMoO_4

Tableau III.3. Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs E_{cut} (nkpt=172) pour CaMoO_4

E_{cut}	E_{tot}	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
480	-9049,55508	1,45806 E ⁻⁰⁵
530	-9049,68703	1,10555 E ⁻⁰⁵
580	-9049,78708	9,25649 E ⁻⁰⁶
630	-9049,87085	4,11385 E ⁻⁰⁶
680	-9049,90808	1,16797 E ⁻⁰⁶
730	-9049,91865	4,99452 E ⁻⁰⁷
780	-9049,92317	6,74039 E ⁻⁰⁸
830	-9049,92378	1,10498 E ⁻⁰⁹

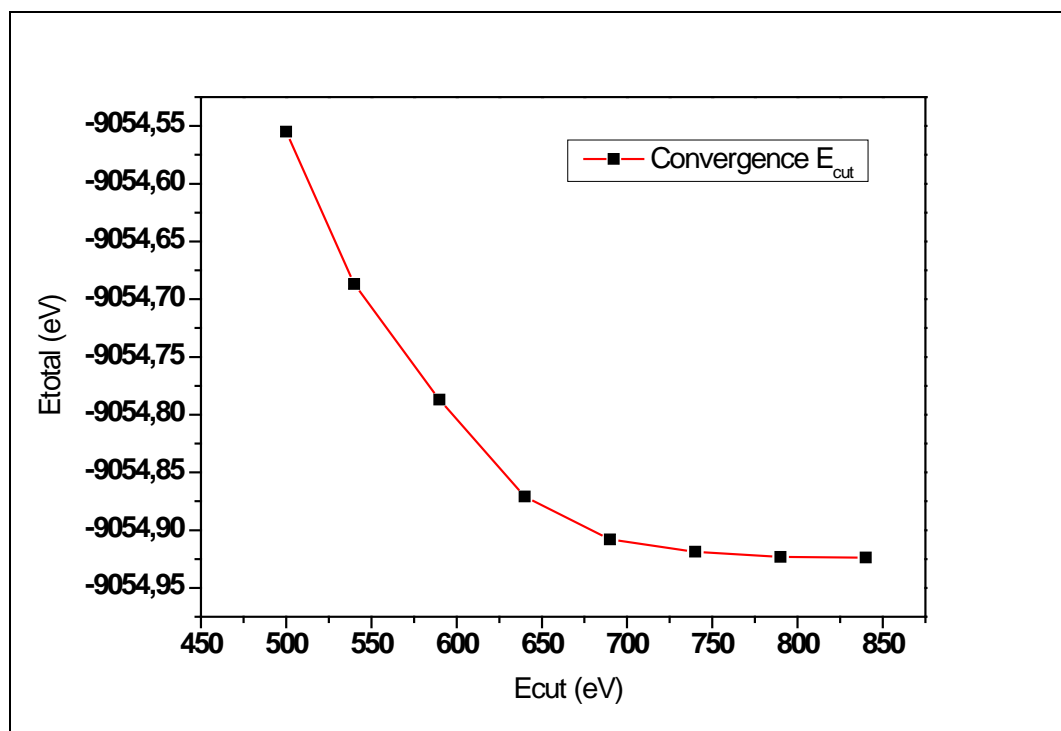
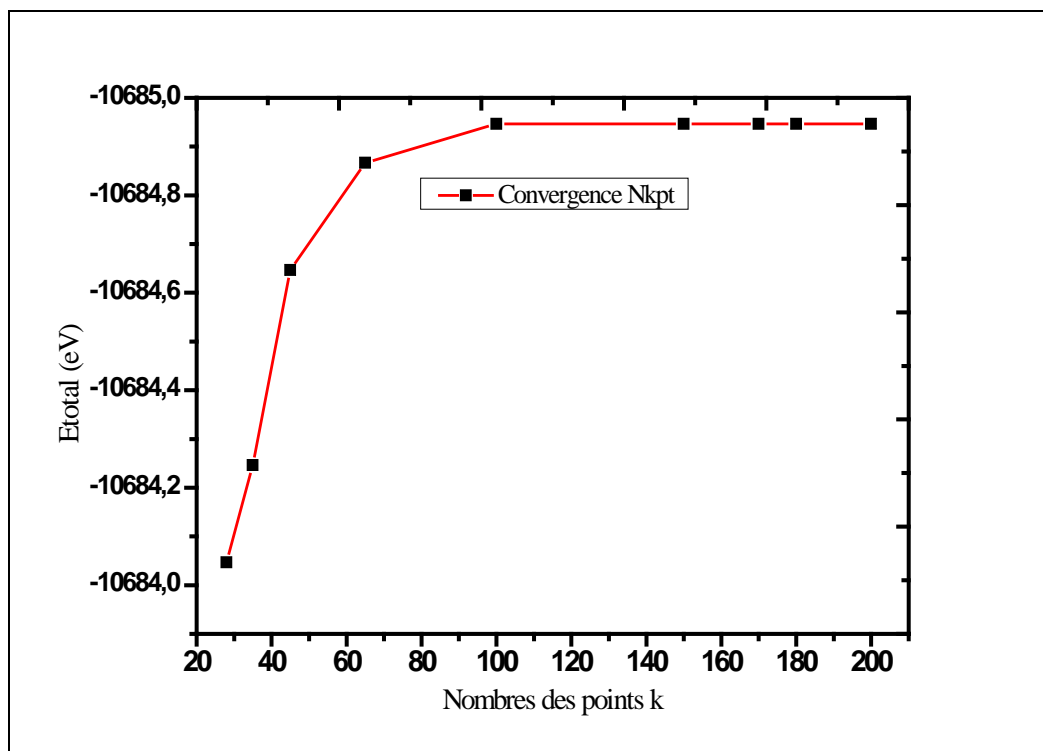


Figure III.4 Convergence de l'énergie en fonction de la variation de E_{cut} pour $SrMoO_4$

Tableau III.4. Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs E_{cut} (nkpt=180) pour $SrMoO_4$

E_{cut}	E_{tot}	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
500	-9054,55508	$1,45726 E^{-05}$
540	-9054,68703	$2,10494 E^{-05}$
590	-9054,78708	$7,25137 E^{-06}$
640	-9054,87085	$3,11158 E^{-06}$
690	-9054,90808	$2,16732 E^{-06}$
740	-9054,91865	$5,99176 E^{-07}$
790	-9054,92317	$7,73667 E^{-08}$
840	-9054,92378	$2,10437 E^{-09}$

III.3.2 Convergence du nombre des points K

Figure III.5 Convergence de l'énergie en fonction des points K pour PbMoO₄Tableau III.5. Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs nkpt (E_{cut}= 760) pour PbMoO₄

nkpt	Etot	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
28	-10684,04652	1,87191 E ⁻⁰⁵
35	-10684,24652	3,74369 E ⁻⁰⁵
45	-10684,64652	2,05899 E ⁻⁰⁵
65	-10684,86652	7,48717 E ⁻⁰⁶
100	-10684,94652	1,02949 E ⁻⁰⁸
150	-10684,94663	2,80769 E ⁻⁰⁹
170	-10684,94666	9,35896 E ⁻¹⁰
180	-10684,94667	-9,35896 E ⁻¹⁰
200	-10684,94666	-2,35846 E ⁻¹⁰

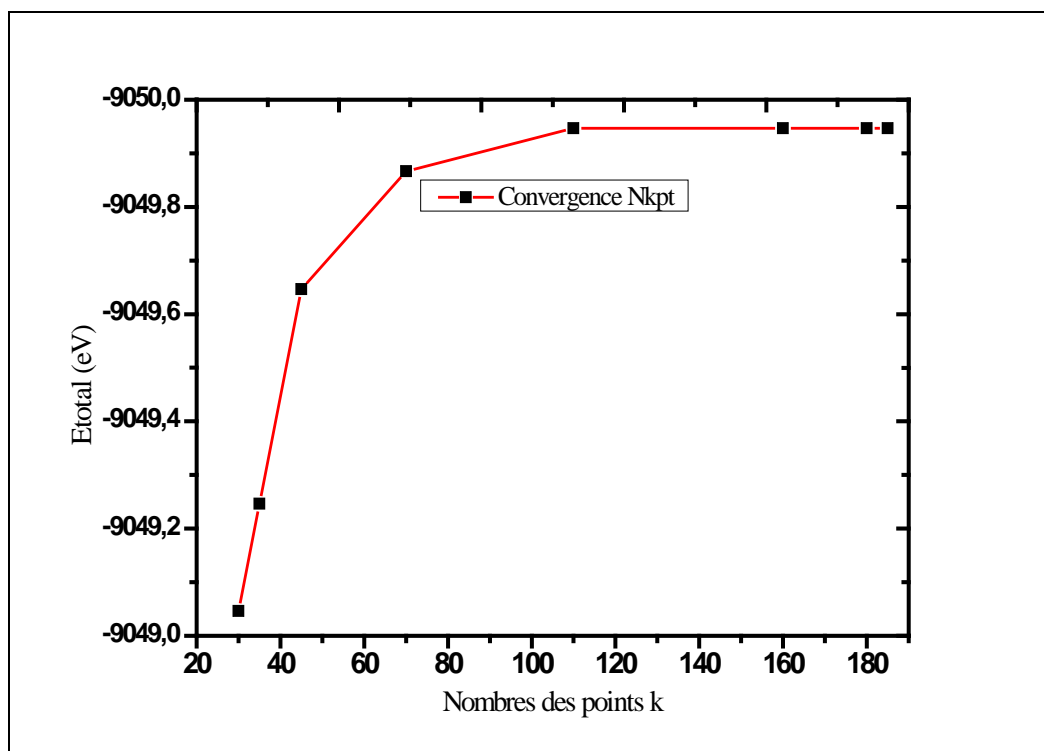


Figure III.6 Convergence de l'énergie en fonction des points K pour CaMoO_4

Tableau III.6. Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs nkpt ($E_{\text{cut}} = 780$) pour CaMoO_4

nkpt	E_{tot}	$\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$
30	-9049,046517	$2,21013 \text{ E}^{-05}$
35	-9049,246517	$4,42006 \text{ E}^{-05}$
45	-9049,646517	$2,43098 \text{ E}^{-05}$
70	-9049,866517	$8,83983 \text{ E}^{-06}$
110	-9049,946517	$1,22653 \text{ E}^{-08}$
160	-9049,946628	$3,42543 \text{ E}^{-09}$
180	-9049,946659	$1,10498 \text{ E}^{-09}$
185	-9049,946669	$1,28458 \text{ E}^{-09}$

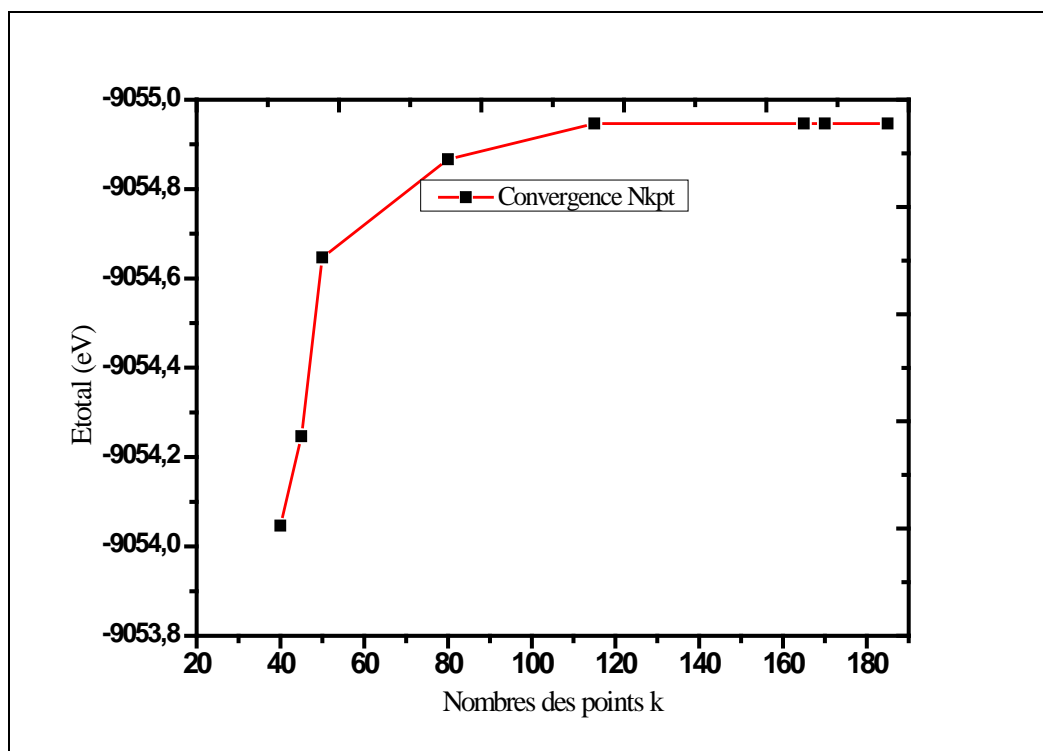


Figure III.7 Convergence de l'énergie en fonction des points K pour SrMoO₄

Tableau III.7. Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs nkpt (E_{cut}= 750) pour SrMoO₄

nkpt	E _{tot}	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
40	-9054,046517	2,20891 E ⁻⁰⁵
45	-9054,246517	3,41762 E ⁻⁰⁵
50	-9054,646517	2,42963 E ⁻⁰⁶
80	-9054,866517	9,83495 E ⁻⁰⁷
115	-9054,946517	0,22585 E ⁻⁰⁸
165	-9054,946628	2,42354 E ⁻⁰⁹
170	-9054,946659	1,20437 E ⁻⁰⁹
185	-9054,946669	1,22547 E ⁻⁰⁹

Dans cette étude de convergence, le critère le plus important est la variation relative de l'énergie totale en fonction de E_{cut} et N_{kpt}, le tableau III.8 clarifie le choix des paramètres de calcul.

Tableau III.8 Paramètres de convergence des AMoO_4 (A=Ca, Sr, Pb).

	Nombre de point k (k-point)	Energie de coupure (E_{cut})	dE/E (eV)
SrMoO₄	12 x 12 x 6 (180 pts)	750 eV	$1,20437 \text{ E}^{-09}$
CaMoO₄	12 x 12 x 6 (172 pts)	780 eV	$3,42543 \text{ E}^{-09}$
PbMoO₄	11 x 11 x 6 (175 pts)	760 eV	$9,35896 \text{ E}^{-10}$

III.4 Propriétés structurales

Pour passer au calcul des différents propriétés des AMoO_4 , nous avons tous d'abord optimiser et relaxer la structure, en cherchant a minimisé l'énergie et annulé les force d'Hellmann-Feynman qui s'exercent sur les atomes.

Nous avons calculé les paramètres structuraux des AMoO_4 . Les résultats de l'optimisation des géométries des trois matériaux, obtenus avec le code CASTEP et utilisant la méthode GGA (PBE), sont rapportés dans le tableau III.9 qui contient aussi les valeurs expérimentales et celles obtenues par d'autres calculs pour la comparaison.

Tableau III.9 Paramètres de maille de AMoO_4 (A=Ca, Sr, Pb).

AMoO_4	SrMoO ₄		CaMoO ₄		PbMoO ₄	
<i>Les paramètres</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[2]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[1]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[3]</i>
a (Å⁰)	5,461	5,395	5,283	5,222	5,518	5,434
c (Å⁰)	12,180	12,026	11,570	11,425	12,338	12,107
V (Å⁰)³	363,238	350,092	322,919	311,551	375,671	357,499
Distance Mo-O (Å⁰)	1.772	1.782	1,785	1,771	1.784	1.679

Tableau III.10 Positions atomiques des oxygènes dans AMoO_4 (A : Ca, Sr, Pb)

AMoO_4	atom	x		y		z	
		<i>Exp[1-3]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[1-3]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[1-3]</i>	<i>Nos calculs</i>
SrMoO₄	O	0.2373	0.23765	0.1146	0.11647	0.0433	0.04453
CaMoO₄	O	0.149	0.14561	0.0069	0.00659	0.2089	0.20874
PbMoO₄	O	0.7654	0.76607	0.114	0.11592	0.5441	0.54521

Tableau III.11 Positions atomiques des $AMoO_4$ (A : Ca, Sr, Pb)

$AMoO_4$	atom	x	y	z
SrMoO₄	Sr	0.00000	0.25000	0.62500
	Mo	0.00000	0.25000	0.12500
CaMoO₄	Ca	0.00000	0.25000	0.62500
	Mo	0.00000	0.25000	0.12500
PbMoO₄	Pb	0.50000	0.25000	0.37500
	Mo	0.00000	0.25000	0.62500

Comme le montre le tableau III.9, nos valeurs de paramètres de maille obtenues sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales

L'atome d'oxygène qui a une position générale est soumise à une résultante de force non nulle (forces d'Hellmann–Feynman), doit être relaxé en minimisant cette résultante jusqu'à la précision voulu. Toutes ces étapes d'optimisation sont assurées par un algorithme BFGS intégré dans le code de CASTEP [11]. Dans notre étude pour les $AMoO_4$ toutes les forces exercées sur les atomes des trois structures dans les différentes directions sont inférieures à $10^{-3} \text{eV/\text{Å}}$.

Les forcées exercées sur les atomes de $AMoO_4$ (A : Ca, Sr, Pb) après l'optimisation des positions atomiques et des paramètres de mailles dans les différentes directions, sont inférieures à $10^{-3} \text{eV/\text{Å}}$ pour l'atome d'oxygène qui est dans une position aléatoire, tandis-que les forces exercées sur les quatre autres atomes (Ca, Sr, Pb, Mo) sans nulle dû a ses positions spéciaux.

Avec ces paramètre de maille a, b, c et les positions atomique x, y, z obtenu après l'optimisation de la géométrie, et avec les paramètres de convergence E_{cut} et N_{kpt} . On va calculer les différentes propriétés physiques (élastique, électronique, optique) des $AMoO_4$.

III.5 Propriétés électroniques

Le but principal de cette étude est de connaître la nature des liaisons entre atomes, la structure des bandes d'énergie et la densité d'états électroniques totale et partielle.

Dans ce qui suit nous présentons les résultats des calculs des propriétés électroniques qui comprennent la structure des bandes d'énergie et la densité d'état électronique DOS et PDOS pour les structures de $AMoO_4$ ($A=Ca, Sr, Pb$).

III.5.1 Structure de bande électronique

La structure de la bande d'énergie calculée pour les trois matériaux $AMoO_4$, suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée, avec les paramètres de maille obtenus par la méthode GGA est représentée sur les figures III.8-III.10.

On analyse les structures de bandes électroniques pour déterminer la bande interdite E_g qui est la différence entre les valeurs maximales des énergies de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Les structures de bande des trois matériaux sont calculées avec les mêmes points de hautes symétries.

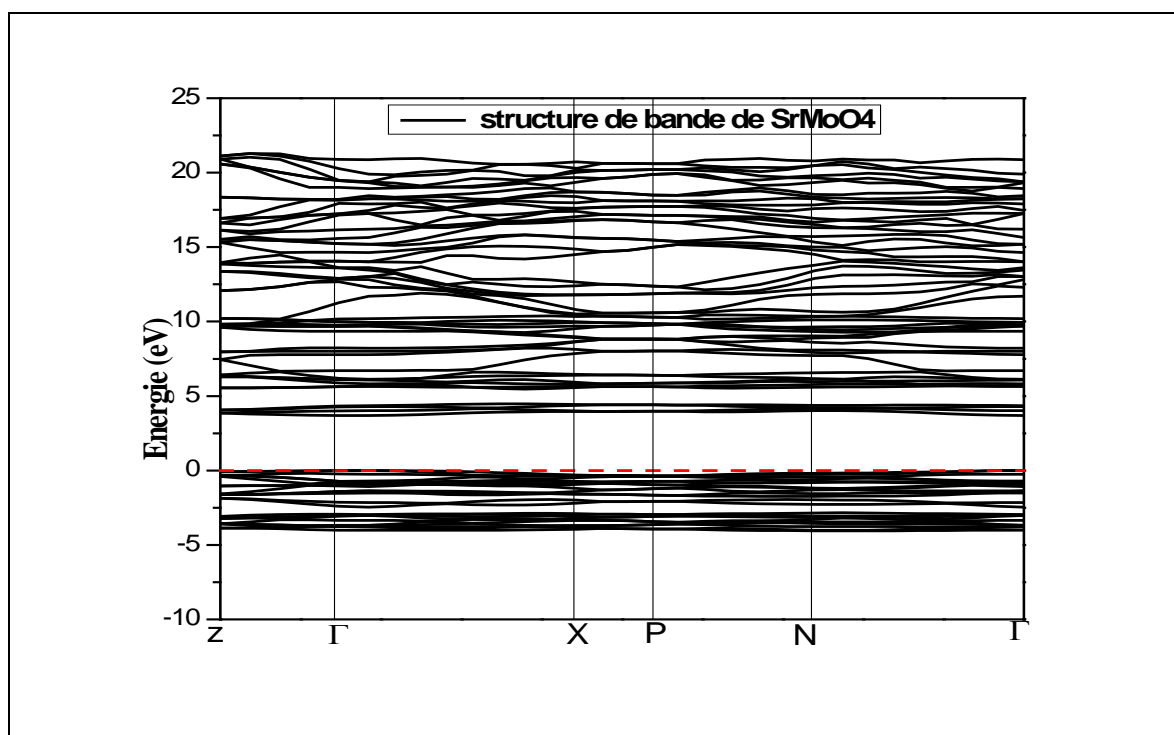
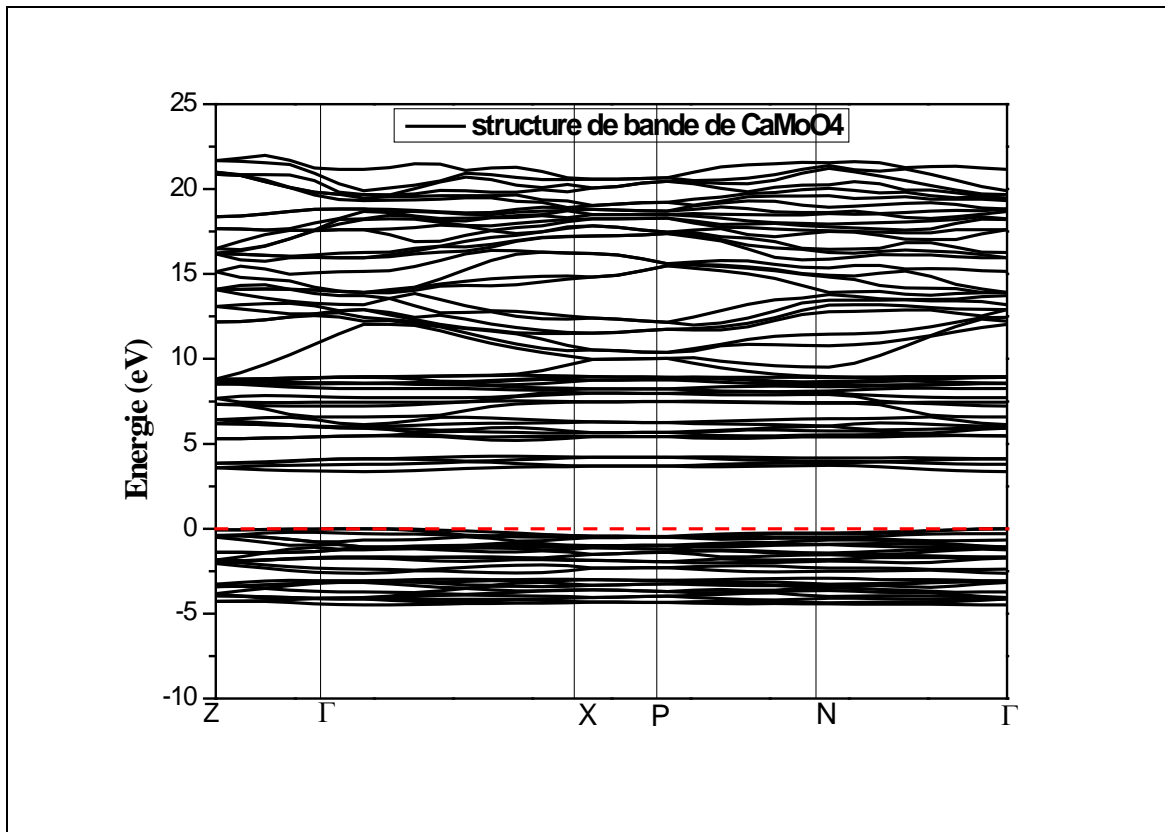
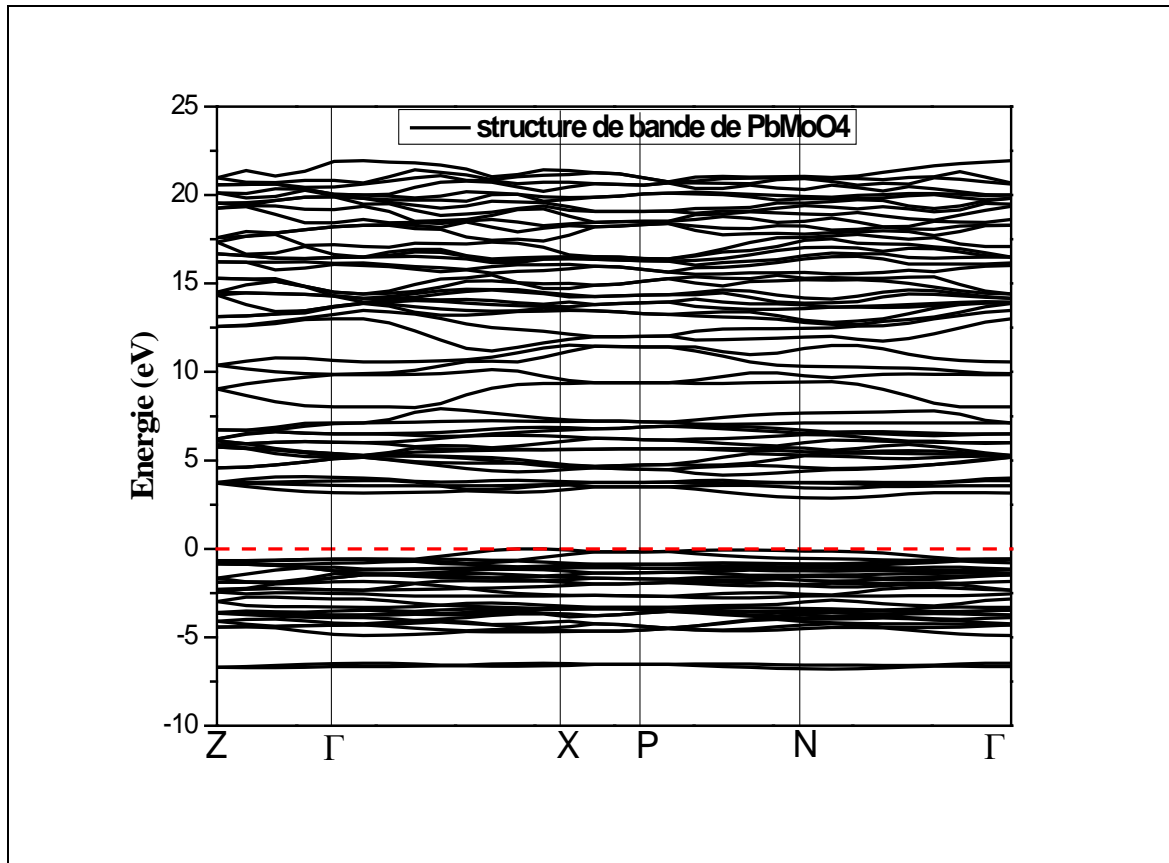


Figure III.8. Structure de bande du SrMoO₄.

Figure III.9. Structure de bande du CaMoO₄.Figure III.10. Structure de bande du PbMoO₄.

Le niveau de Fermi E_F , représenté par la ligne horizontale de couleur rouge pour $E = 0$ eV, est situé en dessus du maximum de la bande de valence pour les trois matériaux

Les maximums de la bande de valence (VBM) et le minimum la bande de conduction (CBM) pour CaMoO_4 et SrMoO_4 est situé au point Gamma (Γ), ce qui nous entraîne à dire qu'il appartienne aux semi-conducteurs à gap directe, évaluant ainsi leur E_g calculé par l'approche de la GGA-PBE par 3.36 et 3.69 eV pour le CaMoO_4 et SrMoO_4 , respectivement. Ces valeurs montrent que ces structures sont des semi-conducteurs à large gap. Tous nos gaps sont en bon accord avec les valeurs théoriques, 3.41eV pour CaMoO_4 , 3.98eV pour SrMoO_4 [12].

Pour PbMoO_4 le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point (X) et le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point (N) qui entraîne à dire qu'il appartiennent aux semi-conducteurs à gap indirecte avec une valeur de 2.71 eV comparé à la valeur de l'expérimentale qui est de 2.86 [12].

Nos résultats de la bande interdite ne sont pas en accord avec la corrélation observée entre la bande interdite des composés d'oxyde métallique et leur structure (la longueur de la liaison M-O) [13,14]. Une longueur de liaison plus longue induit une interaction orbital métal-oxygène plus faible qui conduit à une bande interdite plus faible (tableau III.12).

Tableau III.12 Longueur de la liaison M-O et le Gap des AMoO_4 (A : Ca, Sr, Pb)

QMoO_4	SrMoO_4	CaMoO_4	PbMoO_4
Distance Mo-O (Å)	1.772	1,785	1.784
Gap (eV)	3.69	3.36	2.71

Une autre observation peut être faite; le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour les trois matériaux ne sont pas très dispersifs. Dans la direction X-P (pour le SrMoO_4 et CaWO_4) et la direction Z- Γ (pour le PbMoO_4), la direction c du cristal, les bandes d'énergie sont plates. Cependant, le long de la direction Γ -X, dans le plan de base du cristal, les bandes d'énergie présentent une légère dispersion. C'est une caractéristique typique des cristaux uniaxiaux, où l'anisotropie du cristal affecte la structure de bande électronique [15,16].

III.5.2 Densité d'état électronique (DOS)

Afin de déterminer l'origine des trois parties entièrement séparées qui caractérisent la structure de bandes électroniques de nos matériaux dans la fenêtre considérée pour l'énergie, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS : total density of state) ainsi que les densités des états partiels.

En analysant la densité d'états afin d'avoir la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments, le taux d'occupation de chaque état électronique et le transfert de charge entre les orbitales et les atomes...etc. Le code de calcul CASTEP nous a permis d'obtenir des courbes de DOS total et partiel. On peut remarquer que les états de valences sont divisés en deux

Les figures III.11, III.12 et III.13, montrent les densités d'états électroniques totales (TDOS : Total Density Of State), ainsi que les densités d'états partiels (PDOS : Partiel Density Of State) des trois matériaux CaMoO_4 , SrMoO_4 , PbMoO_4 respectivement.

Pour une compréhension plus approfondie de la structure électronique nous avons analysé la densité d'états des électrons pour les trois matériaux.

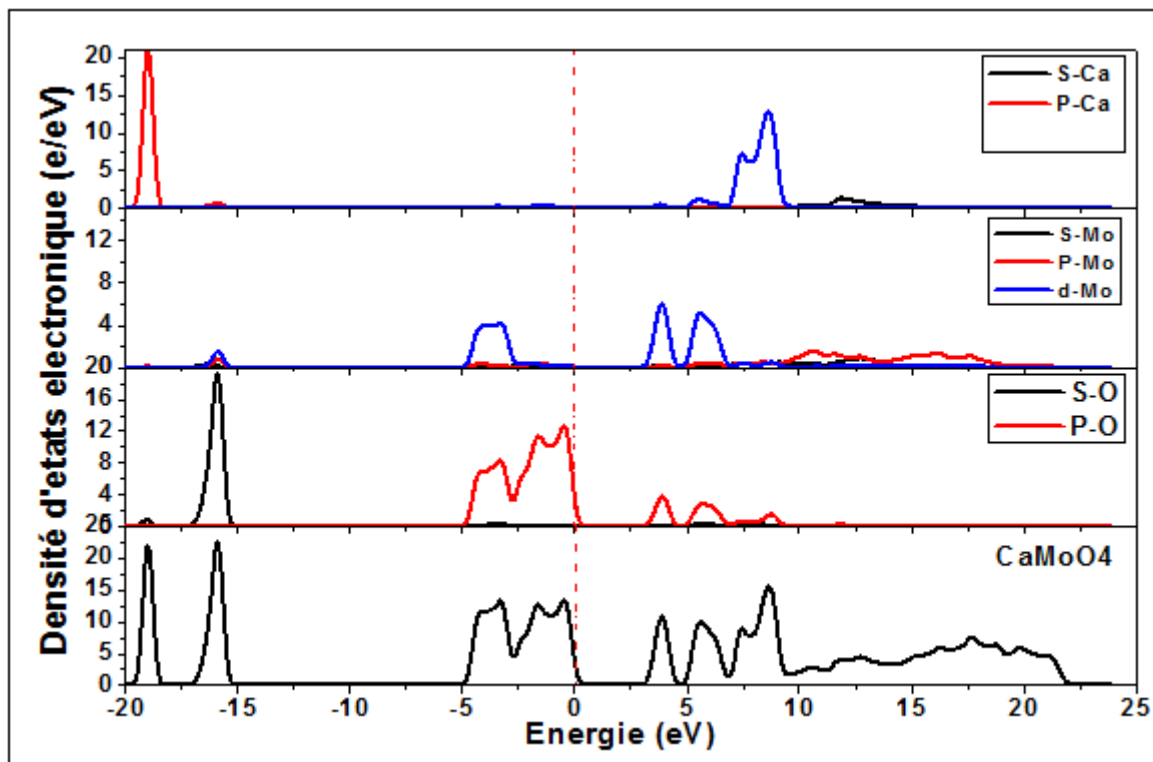


Figure III.11. Densité d'état électronique totale et partielle du CaMoO_4

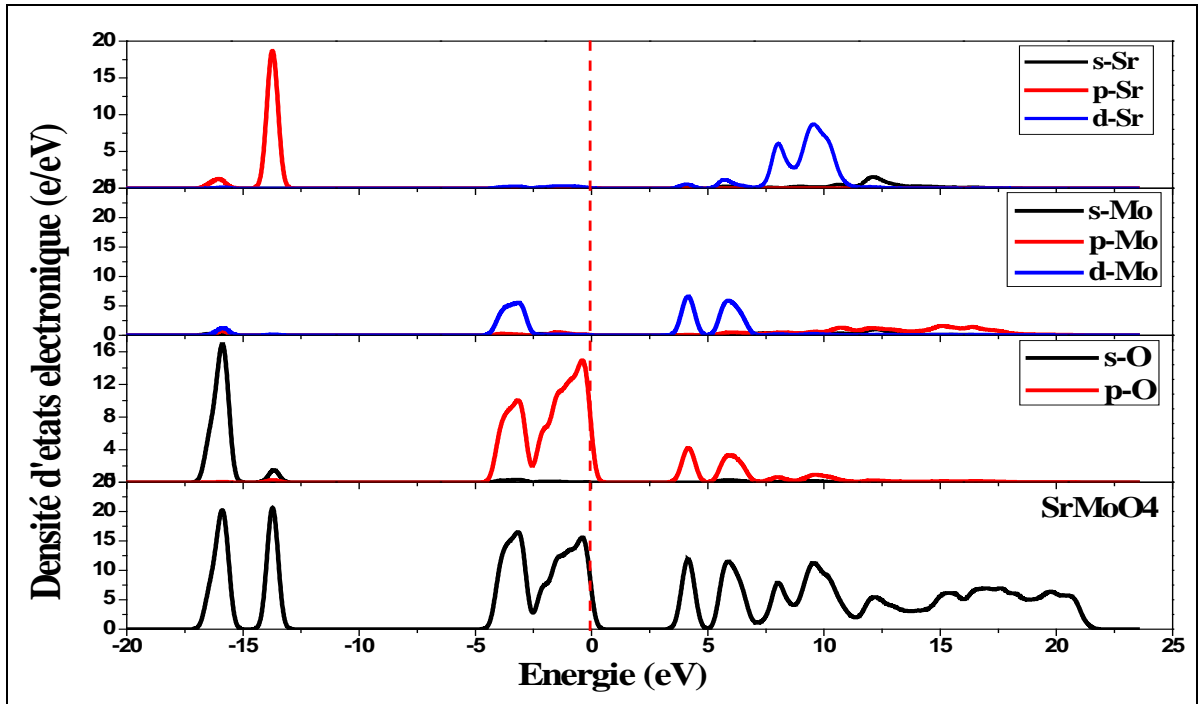


Figure III.12. Densité d'état électronique totale et partielle du SrMoO₄.

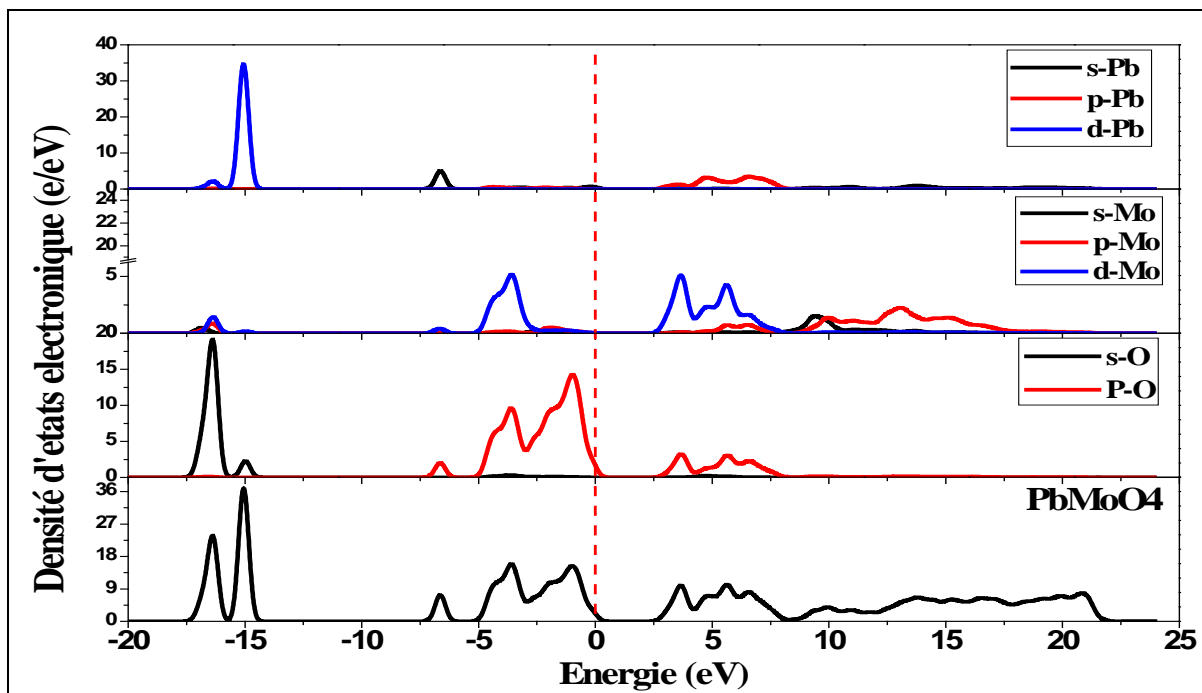


Figure III.13. Densité d'état électronique totale et partielle du PbMoO₄.

D'après ces trois figures nous pouvons analyser la densité d'états des électrons pour les trois matériaux :

Une partie (des bandes) intérieure(s), qui se situe autour de l'intervalle **[-20 et -15 eV]**, l'énergie intermédiaire dans cette gamme est dominé par l'orbital s des atomes O comme toutes composés métal-oxygène pour les deux matériaux SrMoO₄ et CaMoO₄.

Pour le PbMoO₄ l'énergie intermédiaire dans cette gamme est dominé par l'orbital d de Pb et s de L'oxygène une petite contribution des orbitales s, p, d de Mo. Aussi, pour cette région on peut dire que la forme des pics de la densité électronique montre que il y a aucune liaison dans cet intervalle intermédiaire.

La partie externe des bandes de valences se situe dans les domaines **[-4,5 et 0 eV]** cette intervalle énergétique est divisé on deux partie, la partie inferieur **[-4,5 et -2,5 eV]** est composé de l'orbital 4d des atomes de Mo et par l'orbital 2p des atomes de l'oxygène O pour les deux matériaux cette distribution transversal montre qu'il ya un double caractère : ionique-covalente des interactions entre les atomes de Mo et les atomes d'O qui sont confirmés par les populations de Mulliken qui ont la valeur de 0,68 pour les liaisons Mo-O. la partie supérieure est due aux états 2p de l'atome O seulement.

Pour le PbMoO₄ on remarque que pour la partie inferieur autour de **-7,5 eV** est dominé par l'orbital 2s de l'atome Pb est p de l'atome de O alors que pour la partie externe situé dans l'intervalle **[-5 et 0 eV]** L'énergie intermédiaire est dominé par l'orbital 4d des atomes de Mo et par l'orbital 2p des atomes de l'oxygène O.

III.6 Propriétés élastiques

Nous calculons les propriétés élastiques selon le modèle présenté dans le chapitre II. Les constants élastiques calculés sont présenté dans le tableau III.13

Tableau III.13 Propriétés élastiques des AMoO₄ (A= Sr, Ca, Pb) en GPa.

AMoO4	SrMoO ₄		CaMoO ₄		PbMoO ₄	
<i>Les paramètres</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[18]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[18]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp</i>
C11	107.81	127.5	129.08	126.9	98.90	/
C33	94.49	103.4	110.66	110.0	87.49	/
C44	30.79	34.7	31.15	29.0	23.69	/
C66	36.61	21.3	37.29	34.2	31.79	/
C12	49.11	88.6	51.65	58.0	57.58	/
C13	41.11	50.1	48.99	46.6	47.50	/

III.6.1 Critères de stabilité mécanique des AMoO_4

La condition de stabilité mécanique est déterminée par la condition de stabilité de Born comme suit [17]:

$$C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}); C_{44} > 0; \text{ and } 2C_{16}^2 < C_{66}(C_{11} - C_{12}).$$

* Les critères de stabilité mécanique pour le SrMoO_4 :

$$C_{11} = (107.81) > C_{12} = (49.11), 2C_{13}^2 = (6760.12) < C_{33}(C_{11} + C_{12}) = (14827.37) > 0, C_{44} = (30.79) > 0 \text{ and } 2C_{16}^2 = (0) < C_{66}(C_{11} - C_{12}).$$

* Les critères de stabilité mécanique pour le CaMoO_4 :

$$C_{11} = (98.90) > C_{12} = (51.65), 2C_{13}^2 = (9600.08.12) < C_{33}(C_{11} + C_{12}) = (19999.58) > 0, C_{44} = (31.15) > 0 \text{ and } 2C_{16}^2 = (0) < C_{66}(C_{11} - C_{12}).$$

* Les critères de stabilité mécanique pour le PbMoO_4 :

$$C_{11} = (107.81) > C_{12} = (57.58), 2C_{13}^2 = (9025) < C_{33}(C_{11} + C_{12}) = (13690.43) > 0, C_{44} = (23.69) > 0 \text{ and } 2C_{16}^2 = (0) < C_{66}(C_{11} - C_{12}).$$

D'après ces critères de stabilité mécanique calculés pour les trois matériaux, nous concluons que AMoO_4 ($A = \text{Ca, Sr, Pb}$) sont mécaniquement stable.

Nous remarquons dans le tableau III.13 que les constantes élastiques calculées pour les trois matériaux sont très proches de l'expérimental. On peut voir aussi que $C_{11} > C_{33}$ pour les trois matériaux, ce qui indique que la force de liaison le long de l'axe a est plus grande que celle le long de l'axe c, et $C_{44} < C_{66}$, qui indique que les cisaillements au plans $\{100\}$ sont plus faciles que les cisaillements au plans $\{001\}$ pour les trois matériaux.

En appliquant les constantes élastiques obtenues, on peut calculer les différentes propriétés mécaniques telles que le module de compressibilité B et le module de cisaillement G selon le schéma moyen de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [17], Pour le cristal tétragonal, les formules sont présentées dans le deuxième chapitre.

En utilisant le module de compressibilité et de cisaillement calculé, nous pouvons évaluer le module de Young (en moyenne) et le coefficient de Poisson, qui sont obtenus par les formules dérivés dans le chapitre précédent.

Le tableau III.14 résume les résultats obtenus pour le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson pour les trois matériaux.

Tableau III.14 Module de compressibilité, module de cisaillement, Module de Young et coefficient de poisson des $AMoO_4$ (A= Sr, Ca, Pb) en GPa.

Matériaux	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	ν	B/G
SrMoO₄	63.64	63.08	63.36	31.55	30.22	30.98	79.71	0.29	2.05
CaMoO₄	74.23	73.75	73.99	34.53	33.91	34.22	88.94	0.29	2.16
PbMoO₄	65.60	64.88	65.24	24.68	21.97	23.33	62.53	0.34	2.79

On peut noter que le module de compressibilité et de cisaillement de $CaMoO_4$ est légèrement supérieur à celui de $SrMoO_4$ et $PbMoO_4$, indiquant que $CaMoO_4$ est plus résistant que $SrMoO_4$ et $PbMoO_4$. Le rapport entre le module compressibilité et le module de cisaillement, B/G, est proposé comme indicateur de la ductilité et de la fragilité [19], Si $B/G > 1.75$, le matériau se comporte de manière ductile; si $B/G < 1.75$, il se comporte de manière fragile, Ce rapport est: 2,05, 2,16 et 2,79 pour $SrMoO_4$, $CaMoO_4$, $PbMoO_4$ respectivement, ce qui indique que les trois matériaux sont ductiles.

Le module d'Young E est défini comme le rapport de la contrainte linéaire et de la déformation linéaire, qui indique la rigidité des matériaux.

Les valeurs du module de Young calculées démontrent que $CaMoO_4$ adopte une rigidité plus élevée que $SrMoO_4$ et $PbMoO_4$. On a observé chez les molybdates $AMoO_4$ (A = Ca, Sr et Pb), que les propriétés mécaniques s'améliorent avec la diminution du poids de la molécule.

L'anisotropie élastique est une propriété physique importante des matériaux et joue un rôle vital dans les applications technologiques et industrielles. [19]

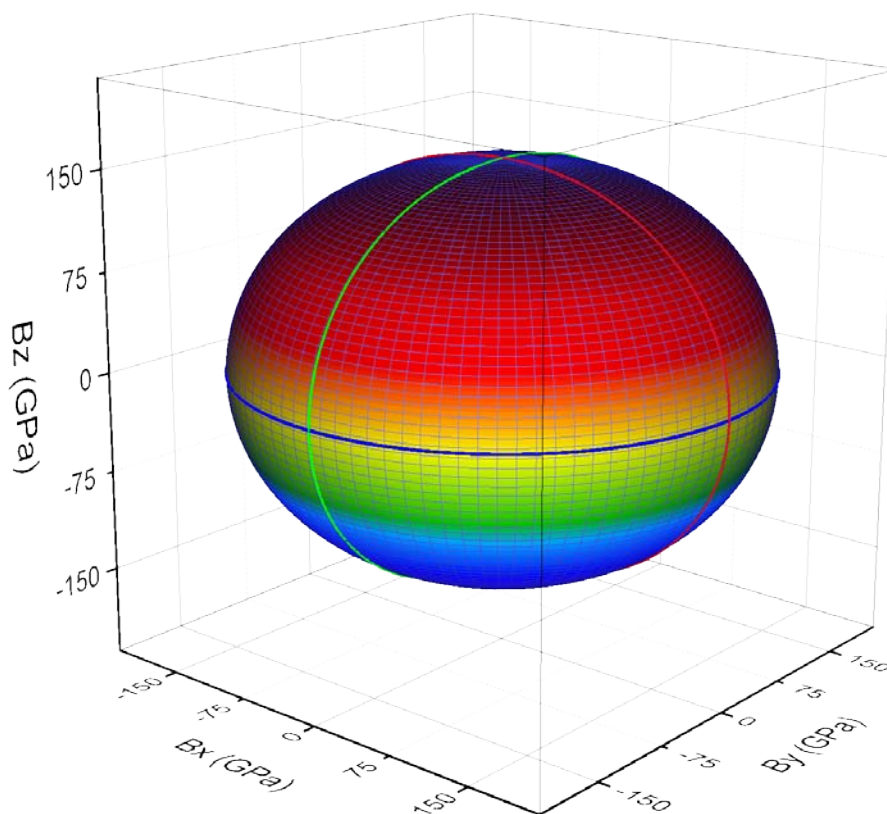
Pour déterminer l'anisotropie des propriétés mécaniques des trois matériaux, l'indice universel d'anisotropie A^U [20] et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité A_B et en cisaillement [21].

Pour un cristal isotrope, tous ces indices (A^U , A_B et A_G) sont égaux à zéro, tandis que toute valeur non nulle correspond à l'anisotropie du cristal. Les indices d'anisotropie calculés sont présentés dans le tableau III.15.

Tableau III.15 Les indices d'anisotropie calculés des $AMoO_4$ (A= Sr, Ca, Pb) en GPa.

matériaux	A^U	A_B	A_G
SrMoO₄	0.22	0.043	0.021
CaMoO₄	0.22	0.043	0.021
PbMoO₄	0.22	0.043	0.021

Les figures III.14-III.25 montrent le module de compressibilité et le module de Young des $AMoO_4$ en 2D et 3D

**Figure III.14.**Module de compressibilité en 3D de SrMoO₄

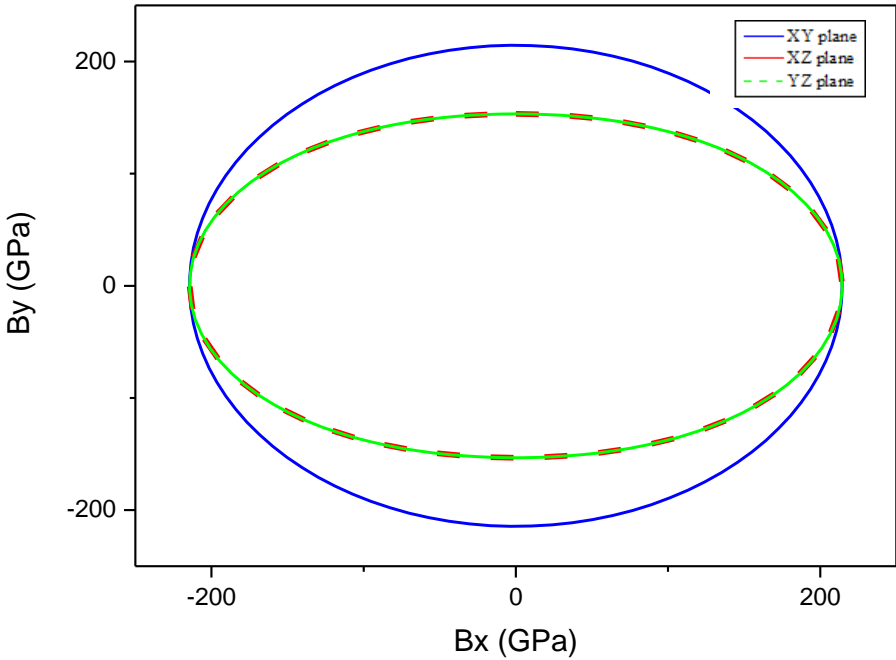


Figure III.15. Module de compressibilité en 2D de SrMoO₄

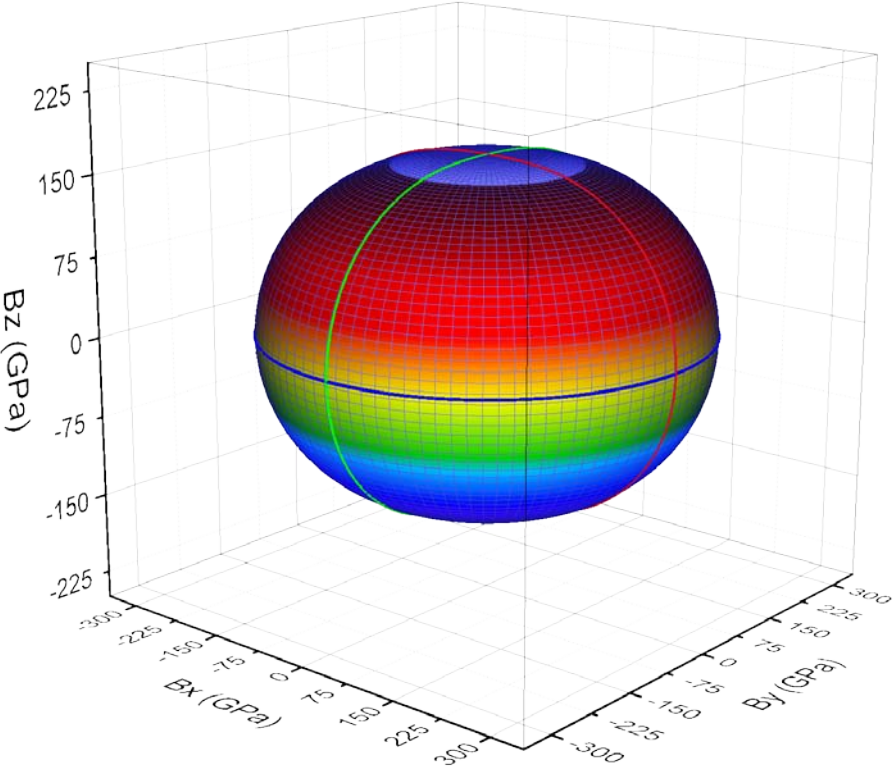


Figure III.16. Module de compressibilité en 3D de CaMoO₄

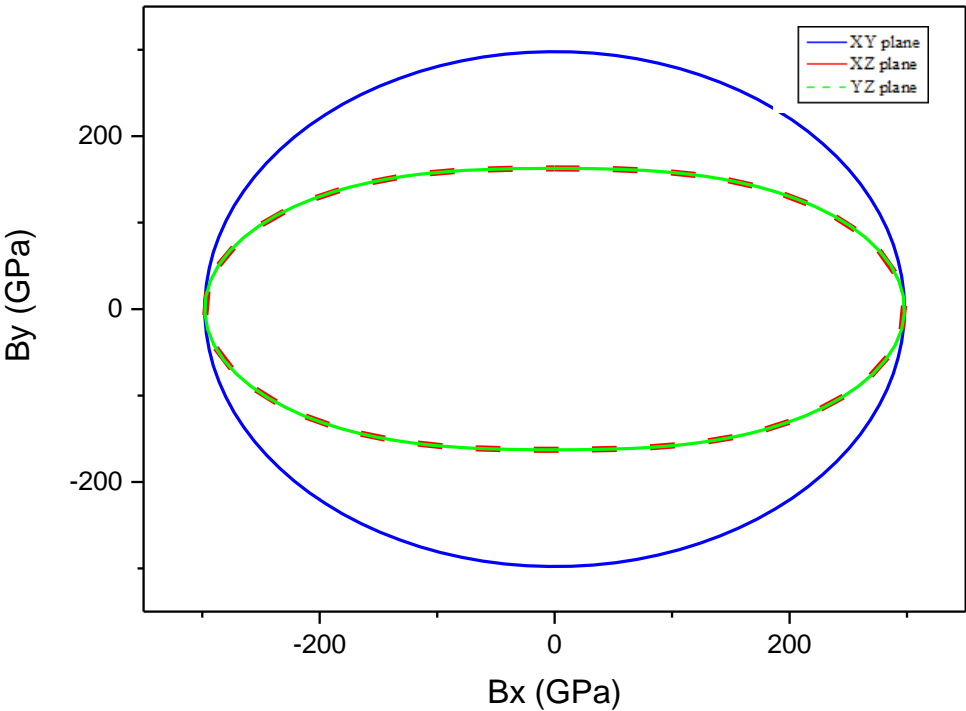


Figure III.17. Module de compressibilité en 2D de CaMoO₄

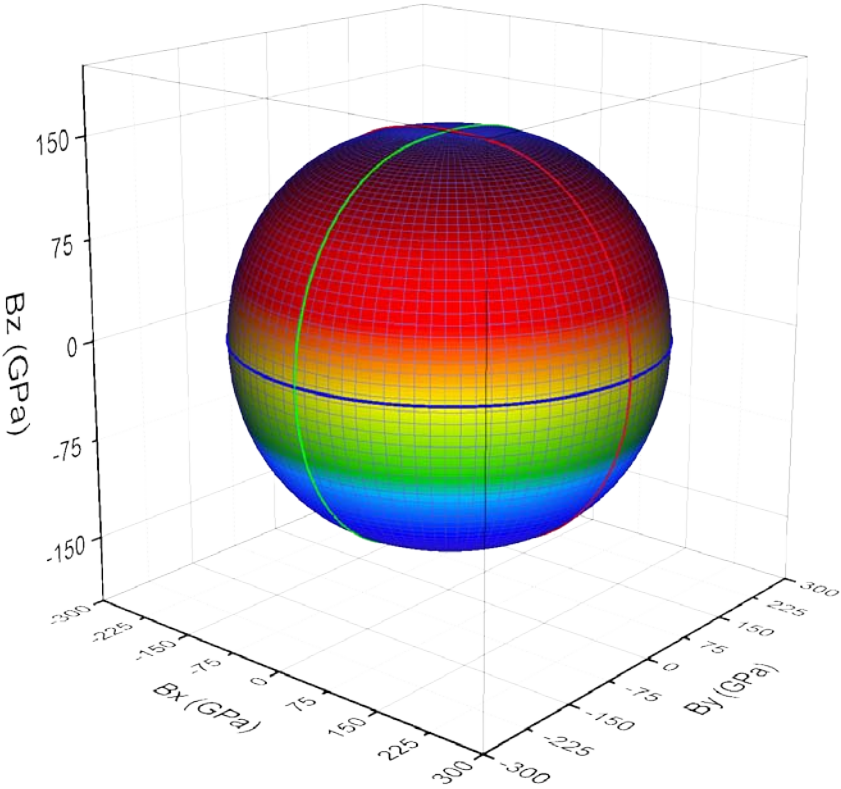


Figure III.18. Module de compressibilité en 3D de PbMoO₄

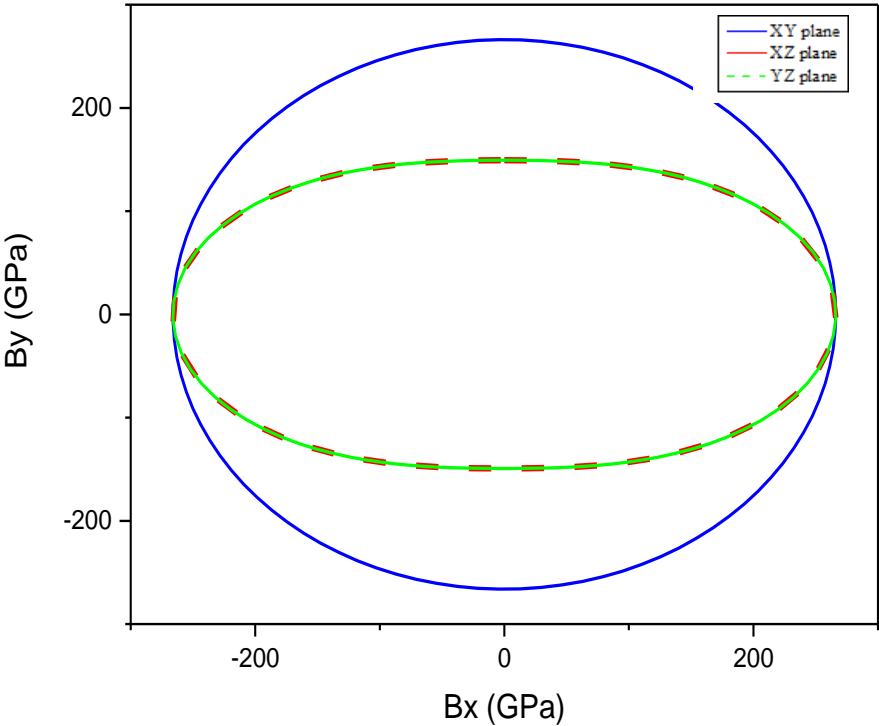


Figure III.19. Module de compressibilité en 2D de PbMoO4

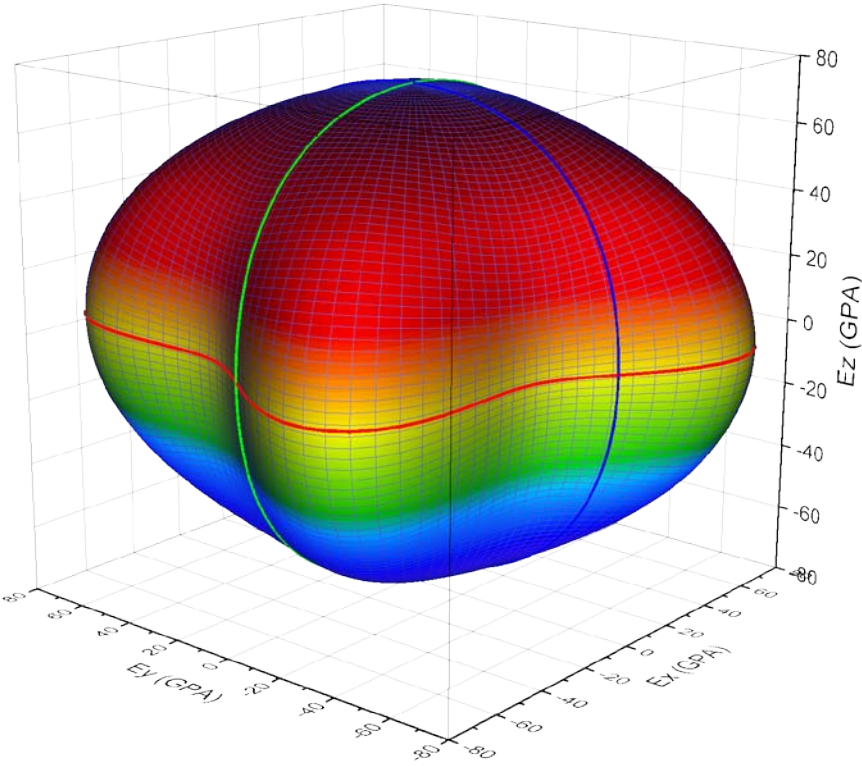


Figure III.20. Module de Young en 3D de SrMoO4

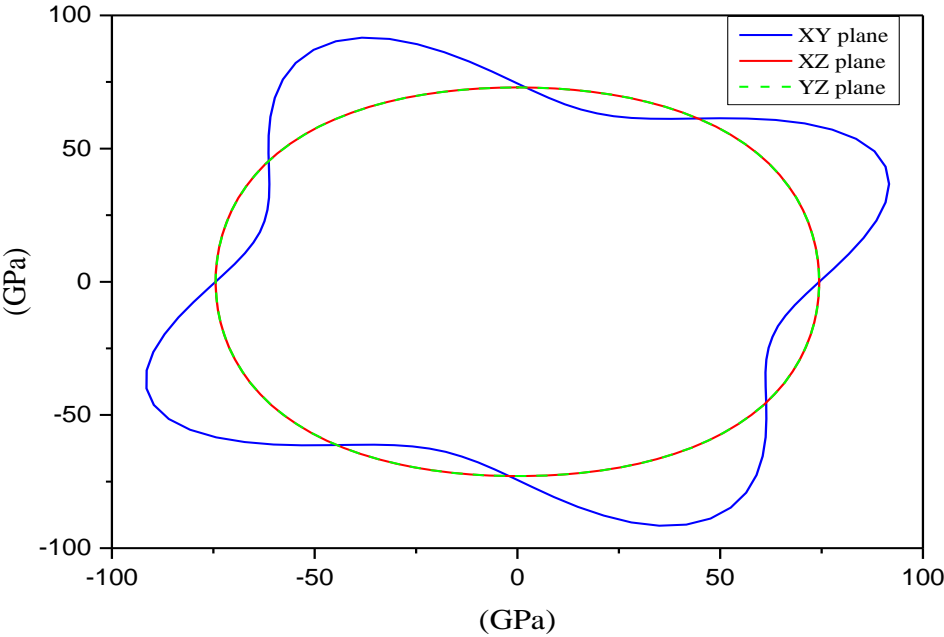


Figure III.21. Module de Young en 2D de SrMoO₄

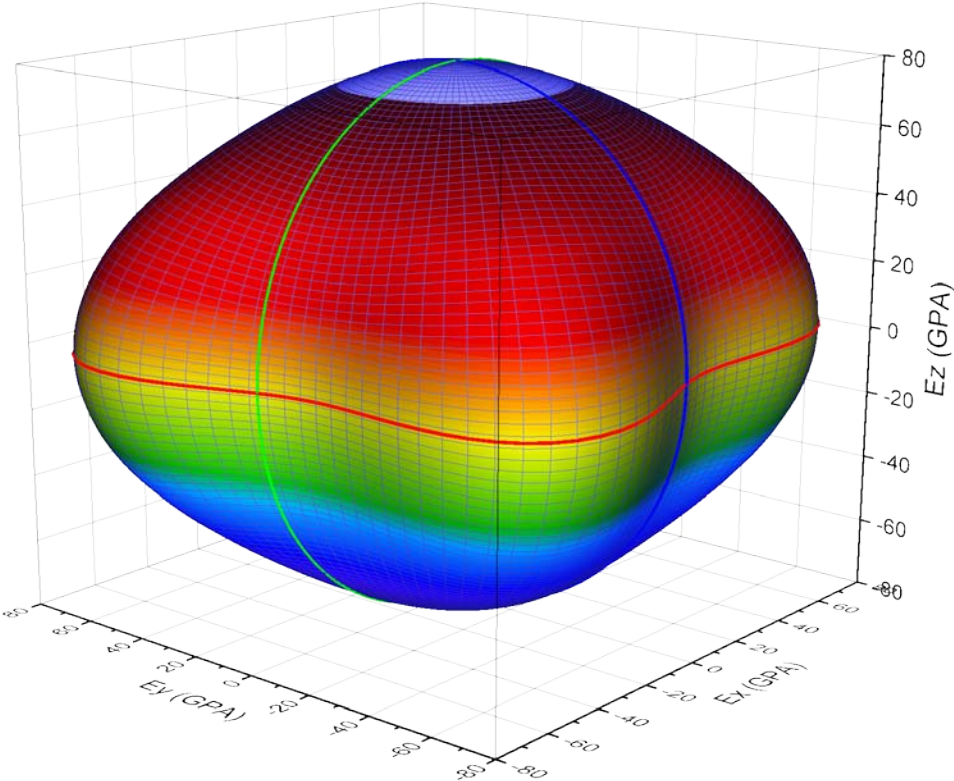


Figure III.22. Module de Young en 3D de CaMoO₄

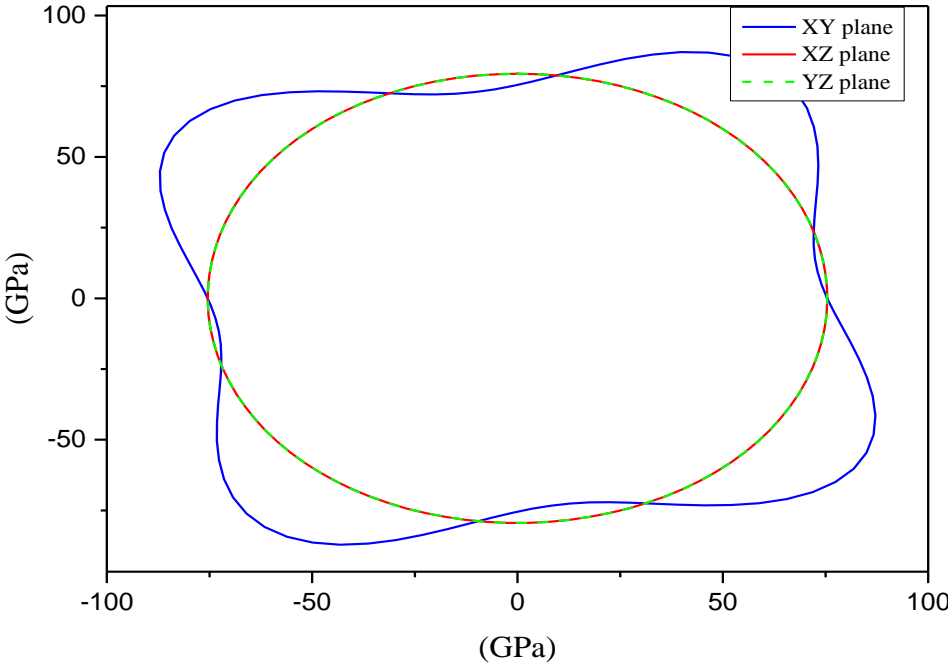


Figure III.23. Module de Young en 2D de CaMoO₄

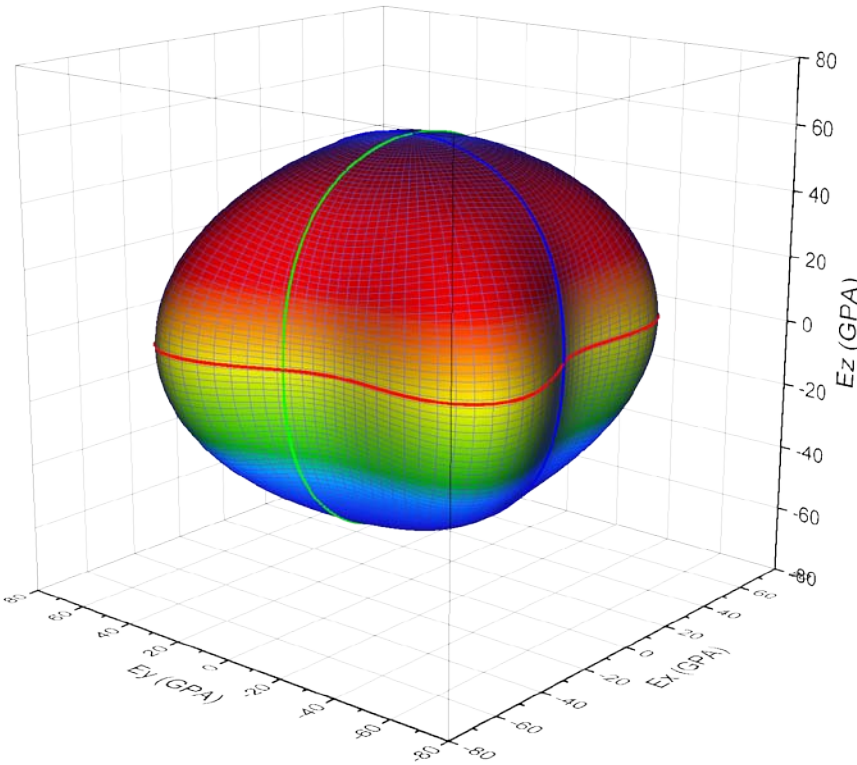


Figure III.24. Module de Young en 3D de PbMoO₄.

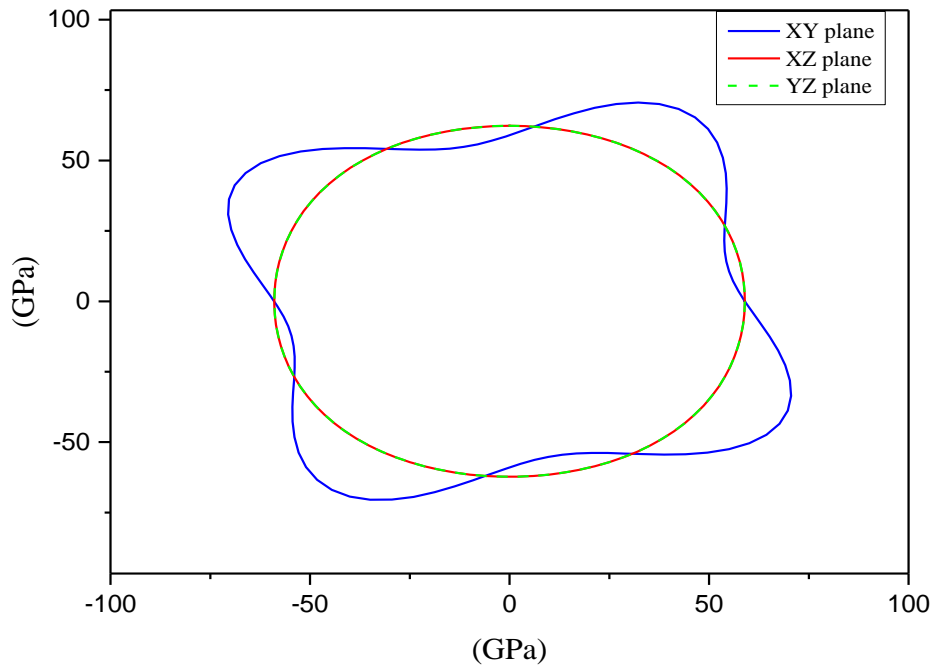


Figure III.25. Module de Young en 2D de PbMoO_4

Comme montrent les figures III.21, III.23 et III.25, les modules de Young le long des axes X, Y et Z ont une plus grande valeur, et la surface 3D de SrMoO_4 , CaMoO_4 et PbMoO_4 s'écartent de la forme sphérique, ce qui signifie que SrMoO_4 , CaMoO_4 et PbMoO_4 sont anisotrope.

Les projections des surfaces 3D peuvent illustrer l'anisotropie élastique plus directement et révéler l'anisotropie inter-couche, de sorte que la projection pour SrMoO_4 , CaMoO_4 et PbMoO_4 sont analysées comme le montre les figures III.20, III.22 et III.24 respectivement. La projection pour le cristal anisotrope est circulaire et pour SrMoO_4 , CaMoO_4 et PbMoO_4 elles dévient de la forme circulaire de manière significative selon l'axe XY par rapport aux axes XZ et YZ.

III.7 Propriétés optiques

Dans cette partie de travail on va calculer les propriétés optiques des AMoO_4 , on vise la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction, pour connaître l'application de ces éléments dans les différents domaines technologiques et industriels.

Pour cela nous allons étudier les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière à l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des applications des matériaux.

III.7.1 Fonction diélectrique

La structure de la fonction diélectrique a été analysée en se basant sur les transitions liées à les structures de bande électronique représentées sur les figures III.8-III.10, elles sont résumées et représentées dans les figures III.26-III.28.

Donc chaque pic de la partie imaginaire de la fonction diélectrique représente une transition électronique, entre la bande de valence vers la bande de la conduction, un seul électron dans la bande de valence passe vers la bande de conduction, cette excitation génère une réponse optique, avec une valeur exacte $E = E_v - E_c$, les pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont produit par cette relation optoélectronique. Comme le premier pic qui représente le seuil d'absorption (premier point critique) de la fonction diélectrique.

Tableau III.16 Grille des points k pour le calcul des paramètres optiques des AMoO_4

	Nombre de point k (k point)	Energie de coupure (E_{cut})
SrMoO4	18 x 18 x 8 (324 pts)	750 eV
CaMoO4	16 x 16 x 7 (256 pts)	780 eV
PbMoO4	16 x 16 x 7 (256 pts)	760 eV

Puisque la fonction diélectrique de AMoO_4 (Sr, Ca, Pb) selon les directions x et y est la même mais selon z est différent et ça c'est pour tous les systèmes tétragonal donc il suffit de tracer les fonctions diélectrique et les indices de réfractions selon x et z seulement.

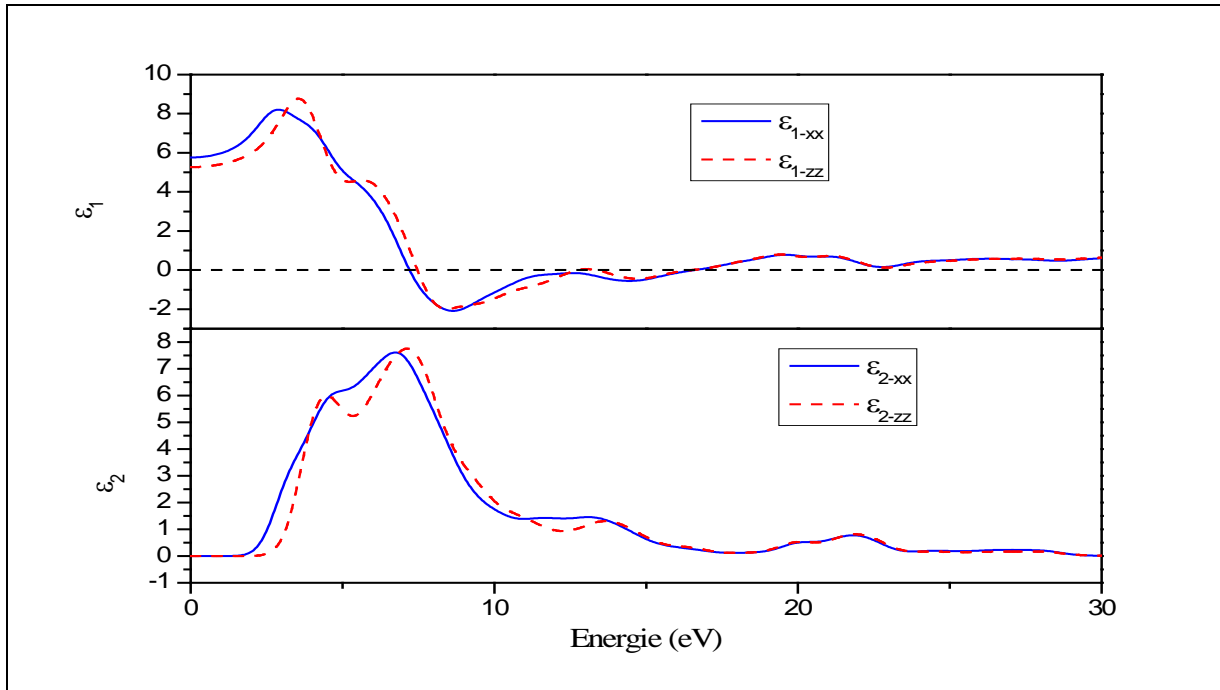


Figure III.26. Parties réelles ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de PbMoO_4 selon l'axe x et z

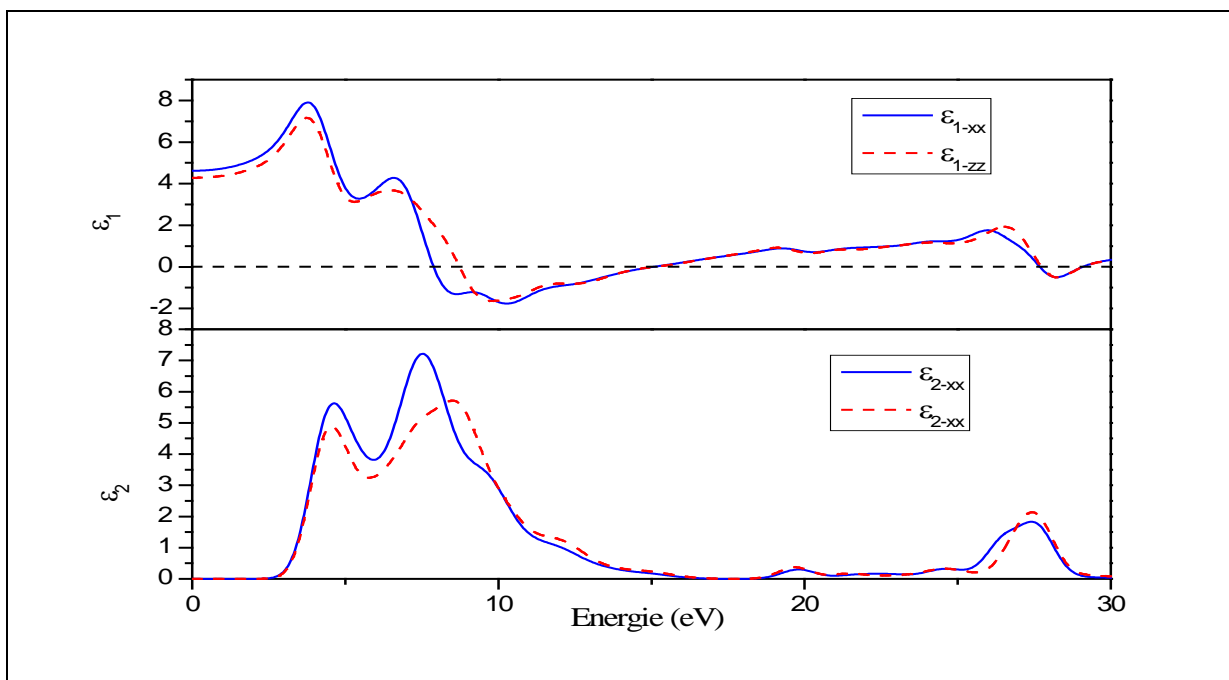


Figure III.27. Parties réelles ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de CaMoO_4 selon l'axe x et z

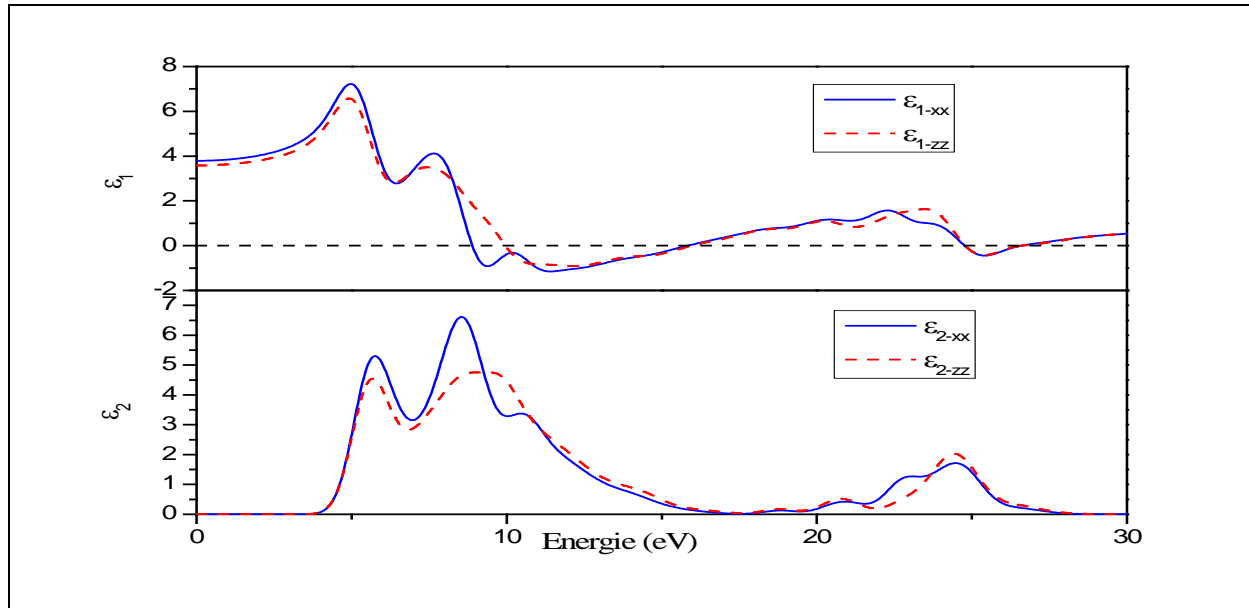


Figure III.28. Parties réelles ϵ_1 et imaginaires ϵ_2 de la fonction diélectrique de SrMoO_4 selon l'axe x et z

Dans la partie imaginaire ϵ_2 Dans la direction a, il y a sept pics essentiels pour le matériau SrMoO_4 et CaMoO_4 Les trois premiers pics situés à A à 5,76 eV(4,48 eV), B à 8,53 eV(7,52 eV) et C à 10,61 eV(12,22 eV) correspondent principalement à la transition de 2p de O de la bande de valence à 4d de Mo de la bande de conduction Le pic D à 18,64 (19,89 eV) eV est dû à la transition de 2p de O à 5s de Sr avec une contribution de transition de 4p de Sr à 4d de Mo dans la bande de conduction. Les autres pics au-dessus de 20 eV sont attribués à la transition de 2s de O ou 4p de Sr à 4p de Mo ou 3d de Sr.

Pour le PbMoO_4 on remarque qu'il y a 6 pics essentiels. Les trois premiers pics situés à A à 4,61 eV, B à 6,97 eV et C à 13,70 eV correspondent principalement à la transition de 2p de O de la bande de valence à la bande de conduction 4d de Mo

On note qu'un pic dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique ne correspond pas à une seule transition inter-bande puisque de nombreuses transitions électroniques directes et indirectes peuvent se produire avec une énergie correspondant au même pic. La quantité la plus importante dans la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est la limite de fréquence zéro $\epsilon_1(0)$, à partir de laquelle on peut calculer l'indice de réfraction dans la limite statique.

L'analyse des résultats de la fonction diélectrique nous permet de calculer l'indice de réfractifs et le coefficient d'extinction (absorption) et tous les paramètres de l'optique linéaire pour CaMoO_4 , SrMoO_4 et PbMoO_4 avec ces paramètres on peut viser les applications à partir du domaine de transparence de chacun des matériaux.

III.7.2 Indice de réfraction $n(\omega)$ le coefficient d'absorption $I(\omega)$:

La figure III.29, III.30 et III.31 présentent le coefficient d'absorption $I(\omega)$, le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du AMoO_4

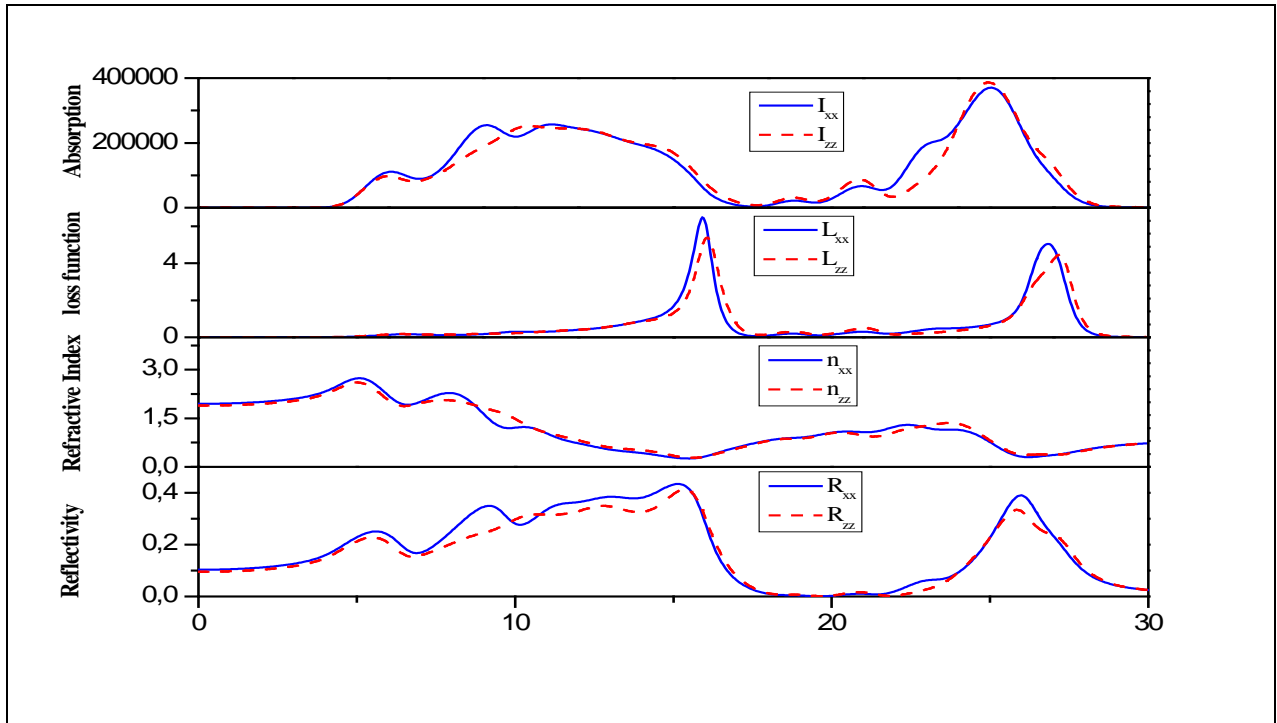


Figure III.29 Propriétés optiques calculées : coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du SrMoO_4

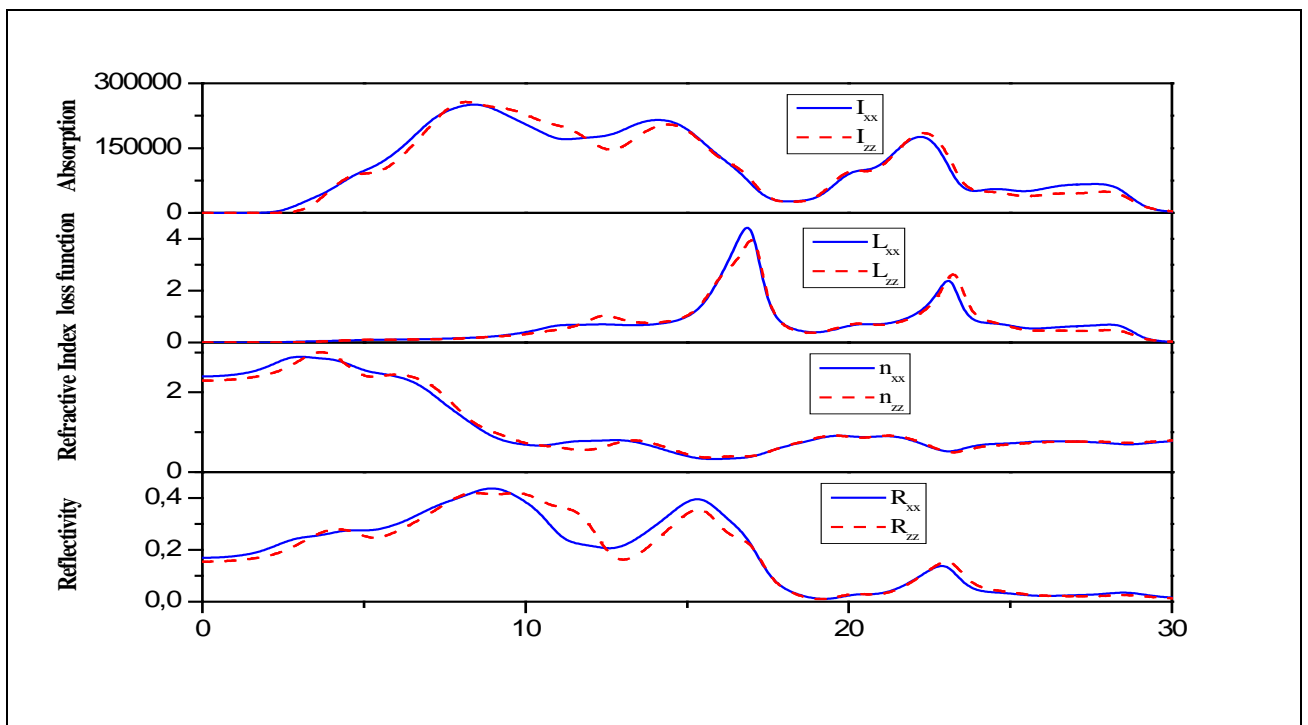


Figure III.30 Propriétés optiques calculées : coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du PbMoO_4

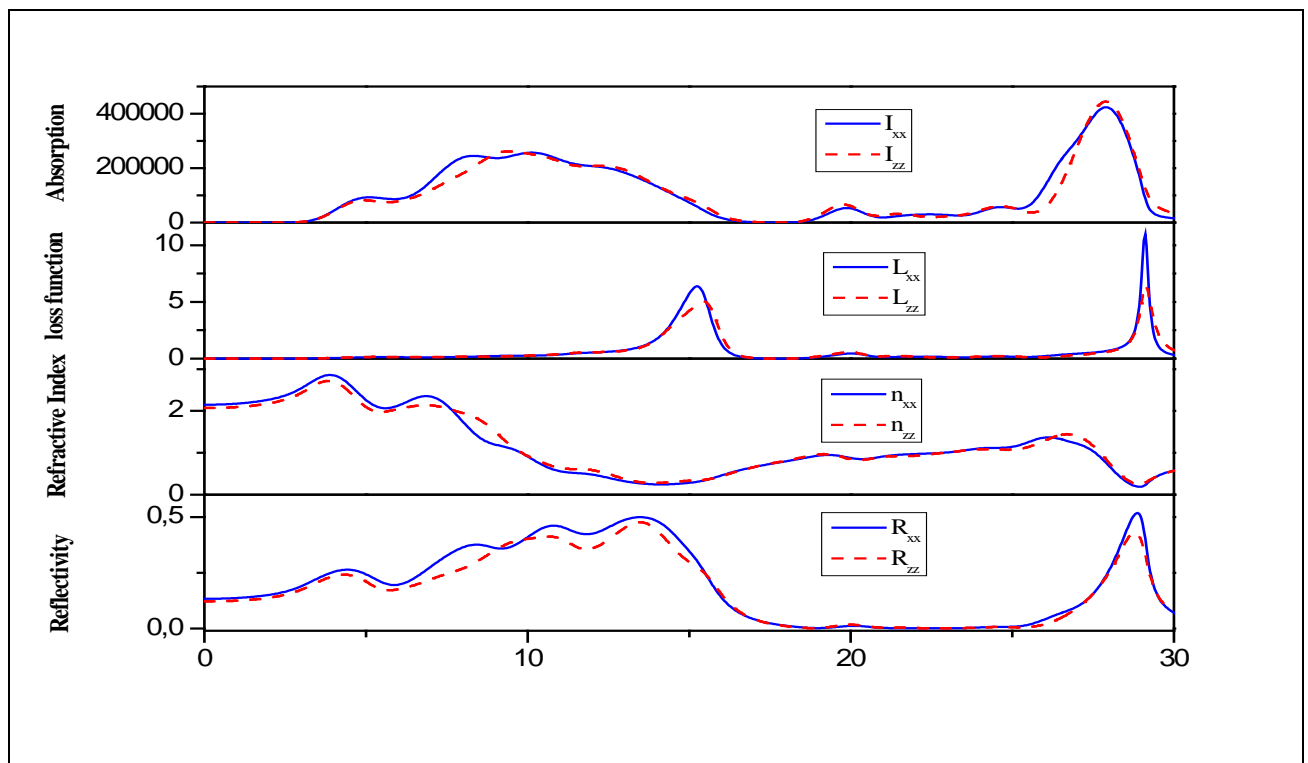


Figure III.31 Propriétés optiques calculées : coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du CaMoO_4

On analyse l'indice de réfraction on remarque que le CaMoO_4 atteint une valeur à 0 eV d'environ 2.15 et 2,07 pour $n_x(0)$ et $n_z(0)$, respectivement. En outre, pour le SrMoO_4 l'indice de réfraction atteint une valeur 1,95 et 1,89 pour $n_x(0)$ et $n_z(0)$, respectivement. Pour le PbMoO_4 l'indice de réfraction atteint une valeur 2,40 et 2,29 pour $n_x(0)$ et $n_z(0)$, respectivement, les valeurs des indices de réfractons de même ordre de grandeur par rapport aux autres matériaux.

Les courbes des coefficients d'absorption montre que il ya deux région d'absorption pour chaque matériau :

Pour **CaMoO₄** la première région est situé entre 3.5 eV et 17 eV qui correspond a une longueur d'one allons de 350 nm à 77 nm, ce qui signifie que le CaMoO_4 est absorbent à partir de 3.5 eV la moitié de la région de proche UV jusqu'à 16 eV Extrême UV C.-à-d. absorbent dans la plupart de la région ultraviolet. La deuxième région d'absorption est située entre 25 eV et 29 eV (49nm-42nm) dans les régions extrêmes d'ultraviolet EUV. Donc le CaMoO_4 est transparent dans les régions de visible entre (1.59 eV-3.26 eV) et l'infrarouge entre (1meV-1.58eV).

Pour **SrMoO₄** la première région est situé entre 4 eV et 17.5 eV (310 nm-71 nm) pour cela on peut dire que le SrMoO₄ est absorbent à partir 4 eV la région de Mid-UV jusqu'à 17.5eV Extrême UV. La deuxième entre 22 eV et 28.5 eV (56nm-43.5 nm) dans les régions d'absorption extrême d'ultraviolet EUV. On conclue que le SrMoO₄ est transparent dans les régions de l'ultraviolet proche UV (Near UV) UV-A et dans la région de visible et l'infrarouge (1meV-1.58 eV).

Pour **PbMoO₄** il ya une seule région d'absorption entre 2 eV et 29.5 eV, cette région contient deux pic le première entre 2 eV et 18 eV (620nm et 69 nm) le deuxième pic entre 18 eV et 29.5 eV (69 nm et 42 nm), donc il est absorbent dans la plupart de visible sauf la couleur rouge et ultraviolet jusqu'à Extrême UV EUV. Donc le PbMoO₄ est transparent seulement dans la région de l'ultraviolet et la région du rouge et du visible, ce qui donne une idée pour les applications de ce matériau.

III.8 Conclusion

Au cours du présent chapitre, nous avons présenté une étude par voie *ab initio* basé sur la DFT et la méthode du pseudopotentiel à ondes planes des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des AMoO₄.

Les valeurs calculées pour les paramètres de maille en utilisant la méthode GGA-PBE s'accordent parfaitement avec les données expérimentales ;

Les calculs effectués sur la structure électroniques, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs), ont montré que les trois composés CaMoO₄, PbMoO₄ et SrMoO₄ se comportent comme des semiconducteurs à large gap.

Le calcul des constantes élastique des trois Matériaux AMoO₄ (A= Ca, Pb, SR) nous a montré que les trois matériaux sont mécaniquement stables.

L'étude des propriétés optique nous a donné une idée sur le domaine d'utilisation des AMoO₄ dans les applications optiques.

References:

- [1] B.G. Hyde, S. Andersson, Inorganic Crystal Structure, Wiley, New York, 1989.
- [2] V.D. Zhuravlev, M.Y. Khodos, Y.A. Velikodnyi, Russ. J. Inorg. Chem. 39 (1994) 464.
- [3] H. Lei, X. Zhu, Y. Sun and W. Song, J. Cryst. Growth 310 (2008) p.789.
- [4] X. Lin, X. Qiao and X. Fan, Solid State Sci. 13 (2011) p.579.
- [5] Y. Fang, Y. Xiong, Y. Zhou, J. Chen, K. Song, Y. Fang and X. Zhen, Solid State Sci. 11 (2009) p.1131.
- [6] T. Thongtem, S. Kaowphong and S. Thongtem, Solid State Phenom. 315 (2007) p.124.
- [7] S. Kaowphong, T. Thongtem and S. Thongtem, Solid State Phenom. 1265 (2007) p.124.
- [8] Z. Li, J. Wang, H. Zhang, H. Yu and Z. Pan, J. Cryst. Growth 318 (2011) p.679.
- [9] Stewart J. Clark, I, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard et al, First principles methods using CASTEP, Z. Kristallogr. 220 (2005) 567–570.
- [10] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett., 77, 3865-3868 (1996).
- [11] Fischer, T. H., &Almlof, J. (1992). *The Journal of Physical Chemistry*, 96(24), 9768-9774.
- [12] Zhang, Y., Holzwarth, N. A. W., & Williams, R. T. (1998). *Physical Review B*, 57(20), 12738.
- [13] S. Ouyang, Z. Li, Z. Ouyang, *et al.*, J. Phys. Chem. C **112** (2008) 3134.
- [14] B. Minisini, Q. A. Wang, and F. Tsobang, J. Phys.: Condens. Matter. **17** (2005) 4953.
- [15] R. Vali, Comp. Mater. Sci. **50** (2011) 2683.
- [16] B. Lagoun, B. Bentría, and I. K. Lefkaier, Physica B **433** (2014) 117.
- [17] Martin H. Sadd., ELASTICITY Theory, Applications, and Numerics., 2005, Elsevier Inc
- [18] Golezorkhtabar, R., Pavone, P., Spitalera, J., Puschnig, P., & Draxl, C. ElaStic: A universal tool for calculating elastic constants from first principles.
- [19] V. Tvergaard and J. W. Hutchinson, J. Am. Chem. Soc. **71** (1988) 157.
- [20] L. Li, W. Wang, H. Liu, *et al.*, J. Phys. Chem. C **113** (2009) 8460.
- [21] Q. J. Liu, Z. T. Liu, and L. P. Feng, Comp. Mater. Sci. **47** (2010) 1016.

CHAPITRE IV
Monotangstates AWO4

IV.1 Introduction

Les tungstates à métaux divalents AWO_4 ($A=Ca, Sr, Ba$) se cristallisent généralement dans une structure tétragonale type schéelite (groupe d'espace $I41/a$) [1]. Ils sont des semi-conducteurs à large gap [2] et ils présentent un grand intérêt dans plusieurs applications technologiques [3-6] en raison de leurs excellentes propriétés comme cristaux scintillants. La structure électronique de ces composés a été analysée aux conditions ambiantes [7,8]. Récemment, des valeurs précises de l'énergie de bande interdite (E_g) dans des conditions ambiantes ont été rapportées [2]. De plus, E_g s'est révélé sensible aux rayons ioniques et à la configuration électronique du métal divalent [2].

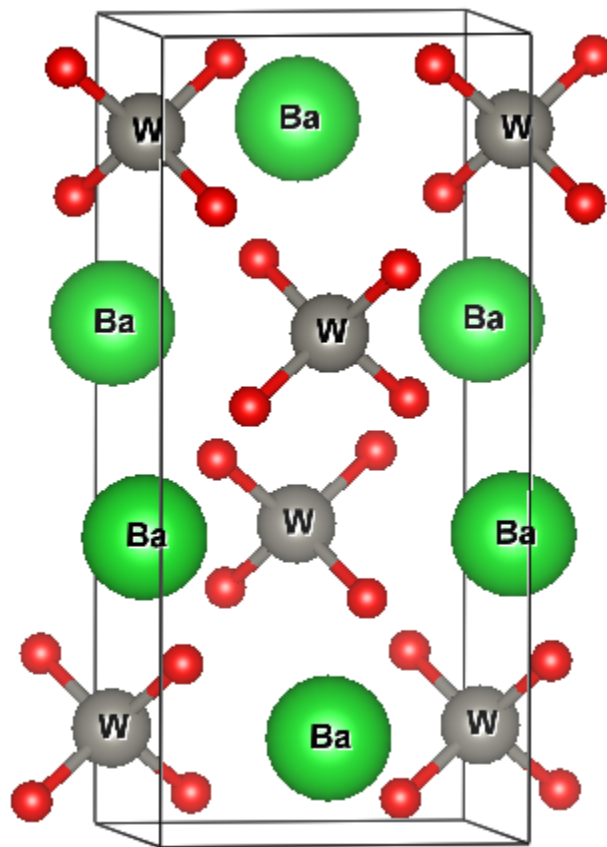


Figure IV.1. Structure cristalline des $BaWO_4$

IV.2 Procédures du calcul par la DFT

Les calculs pour ce matériau ont été menés de la même méthode présentée dans le chapitre III, pour les différentes propriétés structurales, élastiques et optiques des AWO_4 ($A= Sr, Ca, Ba$).

IV.3 Etude de convergence

Le tableau IV.1 exhibe les électrons de valences pris en considération durant les calculs par le code CASTEP (disponible sous licence au laboratoire de Physique des matériaux de l'université de Laghouat).

Tableau IV.1. Electrons de valences des atomes W, O, Sr, Pb, Ca.

Matériaux	Atome	Electron de valence
SrWO₄	O	2s 2p
	W	5s 5p 5d 6s
	Sr	4s 4p 5s
BaWO₄	Ba	6s 6p
	CaWO ₄	
	Ca	3s 3p 4s

IV.3.1 Convergence de l'énergie cinétique de coupure (E_{cut})

La variation de l'énergie totale de la maille en fonction de l'énergie cinétique de coupure est représentée dans la figure IV.2, dans laquelle nous remarquons qu'à partir de $E_{cut} = 750$ eV l'énergie totale converge

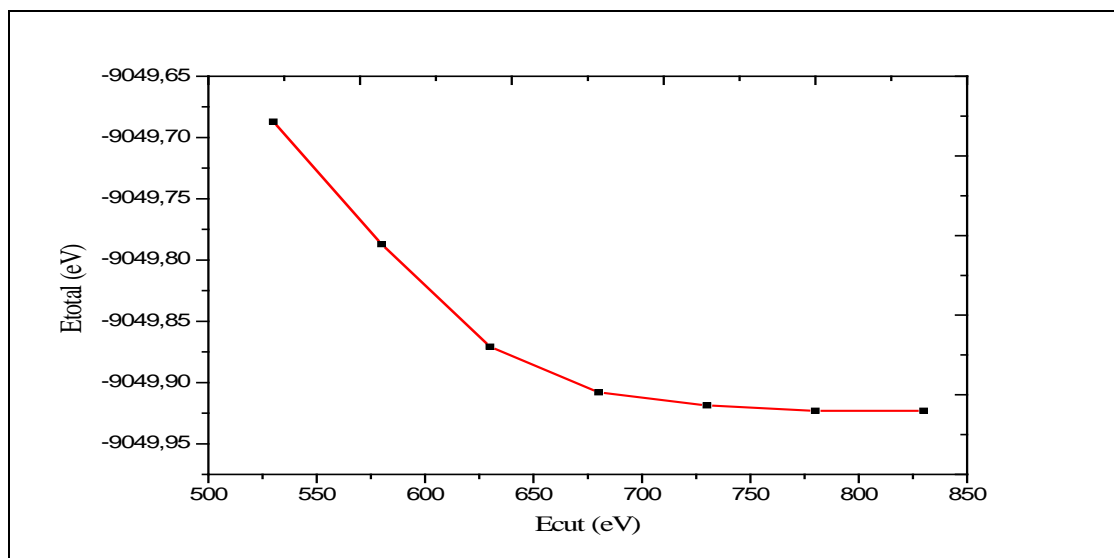
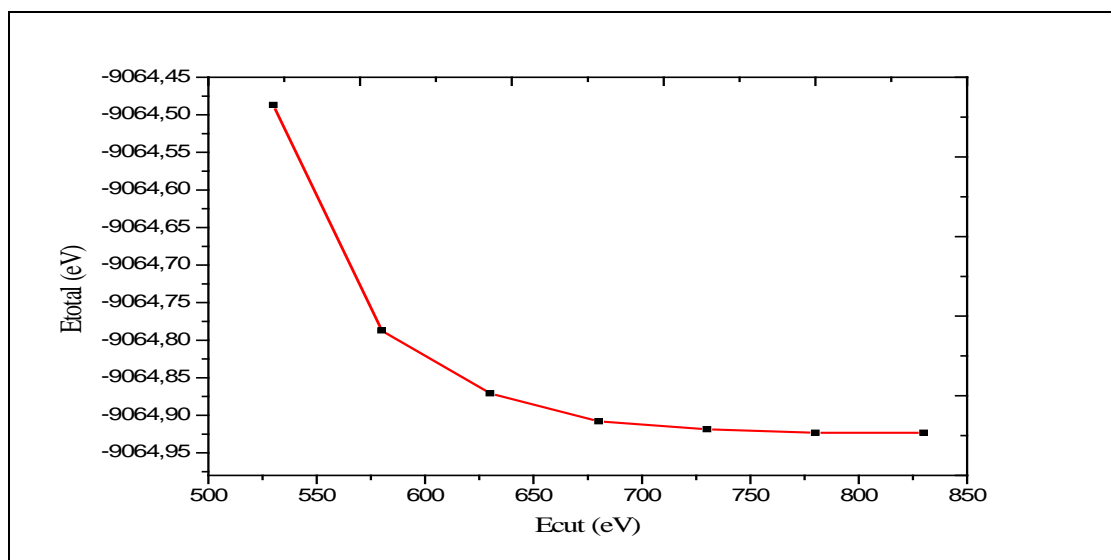


Figure IV.2 : Convergence de l'énergie totale en fonction de la variation de E_{cut} pour CaWO₄

Tableau IV.2. Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs E_{cut} (nkpt=170) pour CaWO_4

E_{cut}	E_{tot}	$\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$
480	-9048,55508	$1,45822 \text{ E}^{-05}$
530	-9048,68703	$1,10567 \text{ E}^{-05}$
580	-9048,78708	$9,25751 \text{ E}^{-06}$
630	-9048,87085	$4,11431 \text{ E}^{-06}$
680	-9048,90808	$7,40421 \text{ E}^{-08}$
730	-9048,90875	$1,65766 \text{ E}^{-09}$
780	-9048,90877	$-8,61982 \text{ E}^{-09}$
830	-9048,90869	$-2,42972 \text{ E}^{-09}$

**Figure IV.3 :** Convergence de l'énergie totale en fonction de la variation de E_{cut} pour SrWO_4 **Tableau IV.3.** Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs E_{cut} (nkpt=210) pour SrWO_4

E_{cut}	E_{tot}	$\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$
480	-9064,85508	$-4,06035 \text{ E}^{-05}$
530	-9064,48703	$3,31006 \text{ E}^{-05}$
580	-9064,78708	$9,24117 \text{ E}^{-06}$
630	-9064,87085	$4,10705 \text{ E}^{-06}$
680	-9064,90808	$1,16603 \text{ E}^{-06}$
730	-9064,91865	$4,98625 \text{ E}^{-07}$
780	-9064,92317	$-5,15645 \text{ E}^{-07}$

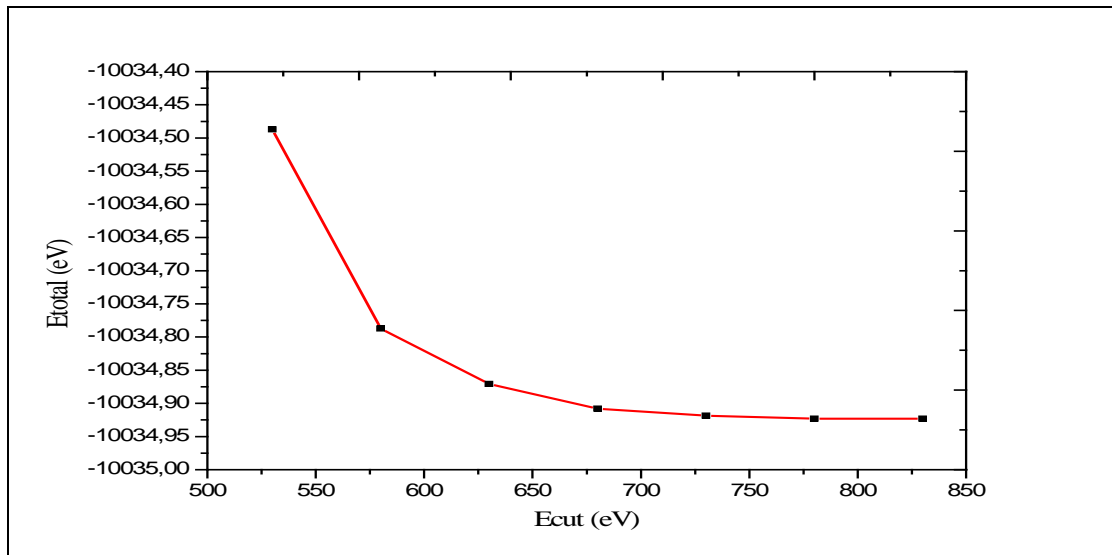


Figure IV.4 : Convergence de l'énergie totale en fonction de la variation de E_{cut} pour $BaWO_4$

Tableau IV.4. Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs E_{cut} (nkpt=180) pour $BaWO_4$

E_{cut}	E_{tot}	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
480	-10034,8551	-3,66814 E ⁻⁰⁵
530	-10034,487	2,99037 E ⁻⁰⁵
580	-10034,7871	8,28695 E ⁻⁰⁶
630	-10034,8702	3,77505 E ⁻⁰⁶
680	-10034,9081	1,04926 E ⁻⁰⁶
730	-10034,9187	-7,3337 E ⁻⁰⁷
780	-10034,9113	2,1234 E ⁻⁰⁷

IV.3.2. Convergence du nombre des points K

Après avoir fixé la valeur de E_{cut} , nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB en suivant la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K nécessaires pour effectuer une meilleure convergence.

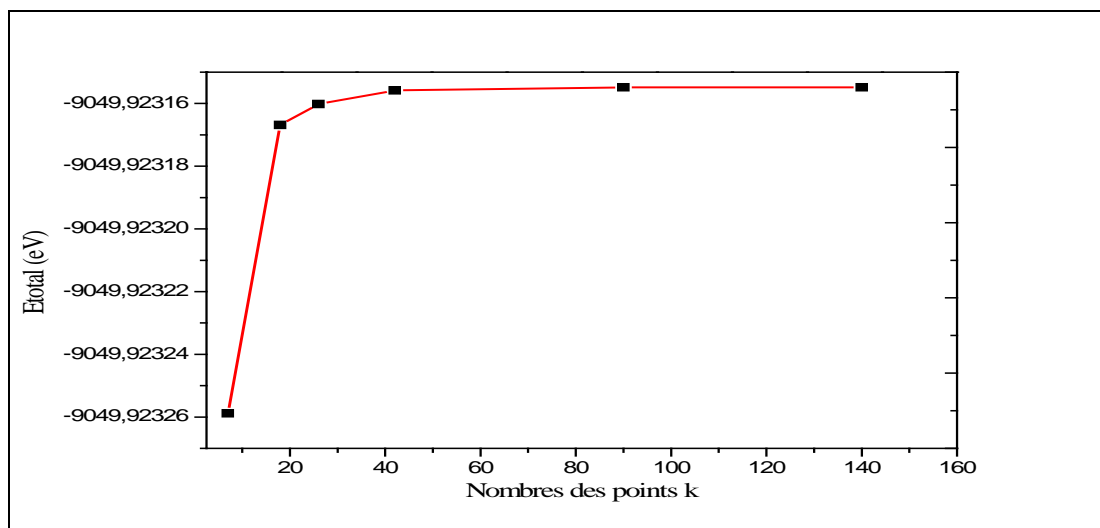


Figure IV.5 : Convergence de l'énergie totale en fonction des points K pour CaWO₄

Tableau IV.5. Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs nkpt (E_{cut}= 780) pour CaWO₄

nkpt	E _{tot}	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
30	-9049,046517	2,21013 E ⁻⁰⁵
35	-9049,246517	4,42006 E ⁻⁰⁵
45	-9049,646517	2,43098 E ⁻⁰⁵
70	-9049,866517	8,83983 E ⁻⁰⁶
110	-9049,946517	1,22653 E ⁻⁰⁸
160	-9049,946628	3,42543 E ⁻⁰⁹
180	-9049,946659	1,10498 E ⁻⁰⁹
185	-9049,946669	3,50258 E ⁻⁰⁹

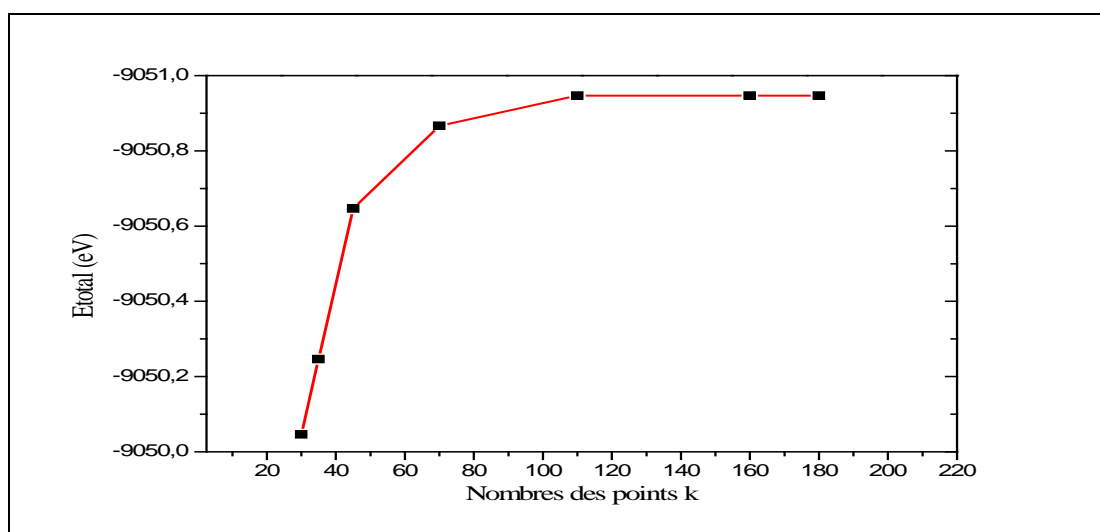


Figure IV.6 : Convergence de l'énergie totale en fonction des points K pour SrWO₄

Tableau IV.6. Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs nkpt ($E_{cut}= 750$) pour $SrWO_4$

nkpt	E_{tot}	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
30	-9050,04652	$2,20988 E^{-05}$
35	-9050,24652	$4,41957 E^{-05}$
45	-9050,64652	$2,43071 E^{-05}$
70	-9050,86652	$8,83885 E^{-06}$
110	-9050,94652	$1,21534 E^{-08}$
160	-9050,94663	$-1,10486 E^{-08}$
180	-9050,94653	$9,94371 E^{-09}$
210	-9050,94662	$8,02351 E^{-09}$

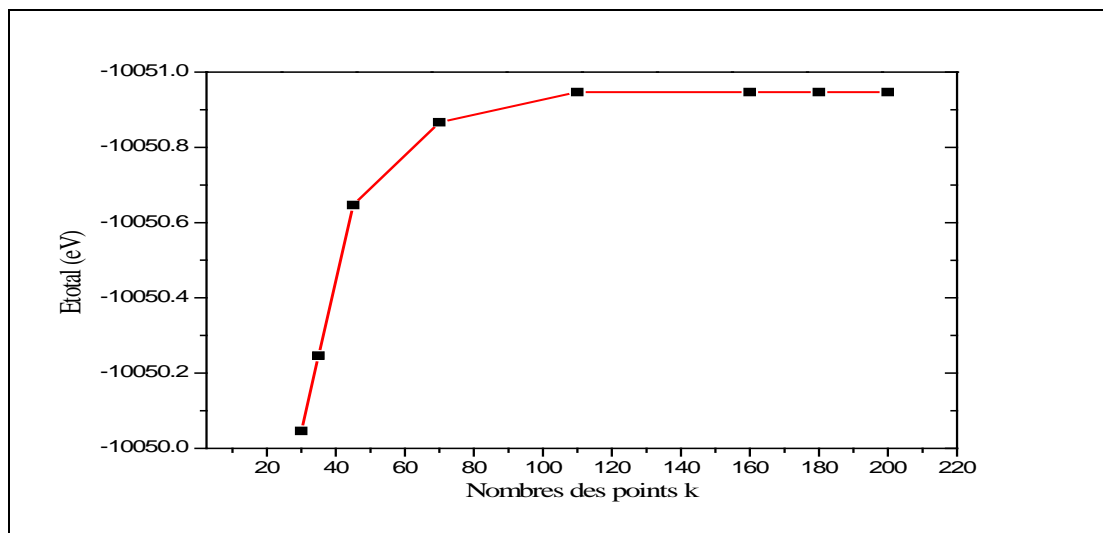


Figure IV.7 : Convergence de l'énergie totale en fonction des points K pour $BaWO_4$

Tableau IV.7. L'étude de convergence de E_{tot} vs nkpt ($E_{cut}= 750$) pour $BaWO_4$

nkpt	E_{tot}	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
30	-10050,0465	$1,99 E^{-05}$
35	-10050,2465	$3,97984 E^{-05}$
45	-10050,6465	$2,18887 E^{-05}$
70	-10050,8665	$7,95945 E^{-06}$
110	-10050,9465	$1,10437 E^{-08}$
160	-10050,9466	$-1,98986 E^{-10}$
180	-10050,9466	$-9,94931 E^{-11}$
200	-10050,9466	$-7,95921 E^{-11}$

Après l'étude de convergence nous allons commencer le calcul des différentes propriétés physiques (structurales, élastiques, électroniques et optiques), avec les valeurs des E_{cut} et N_{kpt} présentés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 Paramètres de convergence de AWO_4 (A=Ca, Sr, Ba).

	Nombre de point k (k-point)	Energie de coupure (E_{cut})	dE/E
SrWO₄	18 x 18 x 8 (180 pts)	750 eV	$1,11245 \cdot 10^{-9}$
CaWO₄	12 x 12 x 6 (170 pts)	780 eV	$-8,61982 \cdot 10^{-9}$
BaWO₄	13 x 13 x 7 (180 pts)	750 eV	$9,94371 \cdot 10^{-9}$

IV.4 Propriétés structurales

Tableau IV.9 Paramètres de maille de AWO_4 (A=Ca, Sr, Ba).

AWO₄	SrWO₄		CaWO₄		BaWO₄	
<i>Les paramètres</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[2]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[2]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[2]</i>
a (Å)	5,488	5.4	5.30	5.24	5.69	5.61
c (Å)	12,115	11,910	11.51	11.38	12.88	12.71
V (Å)³	364.88	347,295	324.46	313.06	417	400.86

Tableau IV.10 Positions atomiques des oxygènes dans AWO_4 (A : Ca, Sr, Ba)

AWO₄	atom	x		y		z	
		<i>Exp[2]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[2]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[2]</i>	<i>Nos calculs</i>
SrWO₄							
	O	0.2497	0.21959	0.0925	0.31826	0.0421	0.37415
CaWO₄							
	O	0.2289	0.14900	0.0901	0.007	0.0421	0.210
BaWO₄							
	O	0.241	0.76700	0.1504	0.14000	0.08610	0.01800

Tableau IV.11 Positions atomiques des AWO_4 (A : Ca, Sr, Ba)

AWO_4	atom	x	y	z
SrWO ₄	Sr	0.50000	0.50000	0.00000
	W	0.00000	0.00000	0.00000
CaWO ₄	Ca	0.00000	0.25000	0.62500
	W	0.00000	0.25000	0.12500
BaWO ₄	Ba	0.00000	0.00000	0.50000
	W	0.00000	0.00000	0.00000

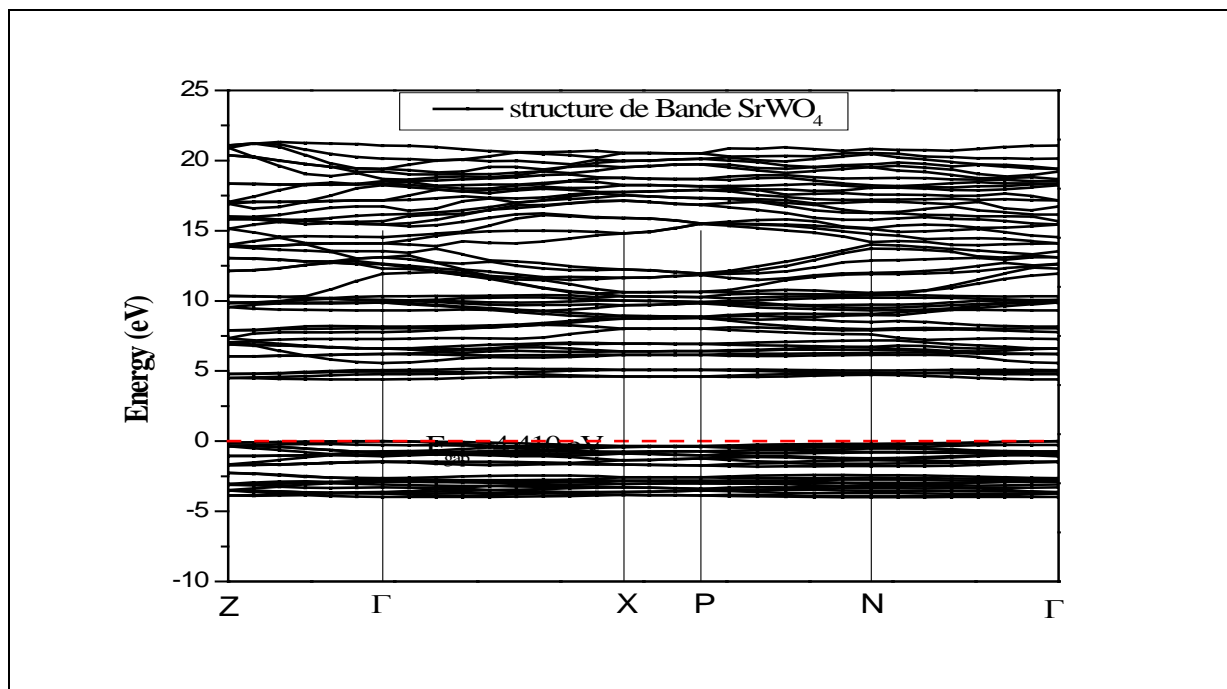
Avec ces paramètres structuraux (paramètre de maille a, b, c et les positions atomique) optimisés avec l'algorithme BFGS intégré dans le code de calcul CASTEP, et avec les paramètres de convergence de E_{cut} et N_{kpt} , nous allons calculer les propriétés physiques (élastique, électronique, optique) des trois matériaux AWO_4 (A= Sr, Ca, Ba).

IV.5. Propriétés électroniques

Dans cette partie nous allons présenter les propriétés électroniques comprennent la structure des bandes d'énergie et la densité d'état électronique DOS pour les structures de AWO_4 (A= Sr, Ca, Ba).

IV.5.1. Structure de bande électronique

Comme au chapitre précédent, on va calculer la densité des états et la structure de bandes. Les structures de bandes électroniques calculés au long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin, sont présentés dans les figures IV.8- IV.10.

Figure IV.8 : Structure de bande des SrWO₄

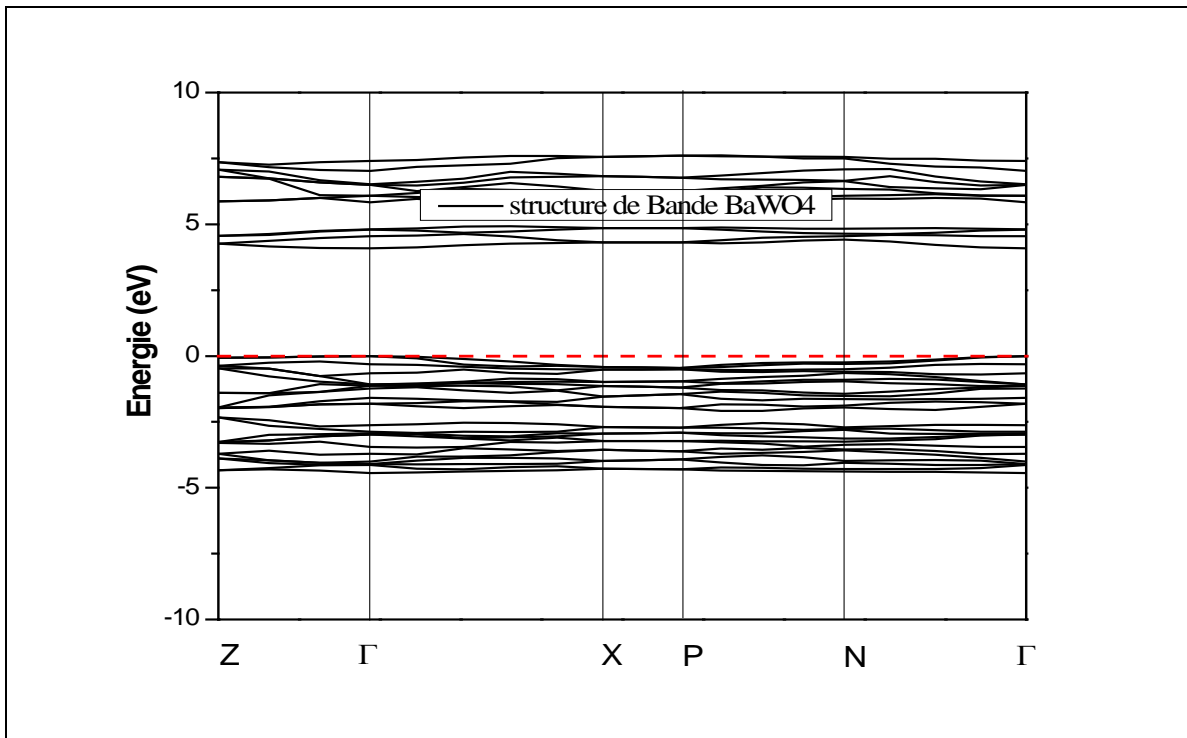


Figure IV.9 : Structure de bande des BaWO₄

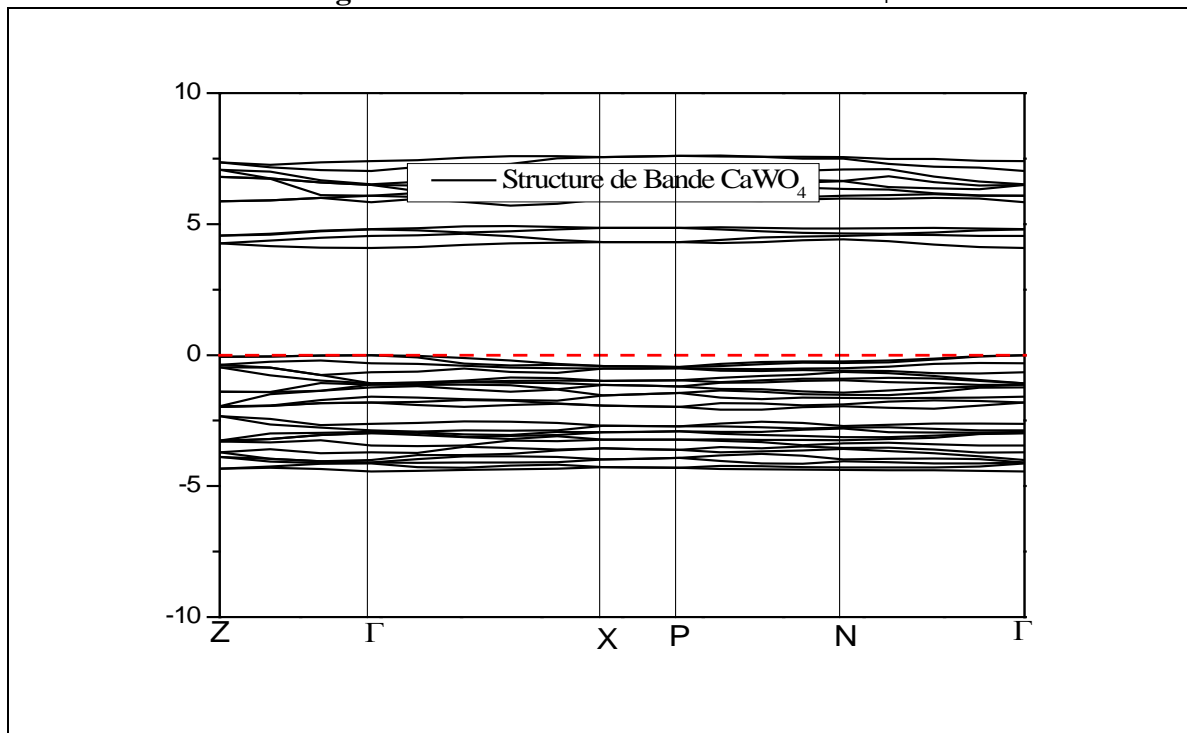


Figure IV.10 : Structure de bande des CaWO₄

Le niveau de Fermi E_F , représenté par la ligne horizontale de couleur rouge pour $E = 0$ eV, est situé en dessus du maximum de la bande de valence pour les trois matériaux SrWO₄, CaWO₄ et BaWO₄.

On remarque que les maximums de la bande de valence (VBM) et le minimum la bande de conduction (CBM) pour SrWO_4 , CaWO_4 et BaWO_4 sont situés au point Gamma (Γ), ce qui entraîne à dire qu'ils appartiennent aux semi-conducteurs à gap directe, évaluant ainsi leur E_g calculé par l'approche de la GGA-PBE par 4.410, 4.084 et 4.683 eV pour le SrWO_4 , CaWO_4 et BaWO_4 , respectivement.

Nos résultats de la bande interdite ne sont pas en accord avec la corrélation observée entre la bande interdite des composés d'oxyde métallique et leur structure (la longueur de la liaison M-O) [9,10]. Une longueur de liaison plus longue induit une interaction orbital métal-oxygène plus faible qui conduit à une bande interdite plus faible.

Une autre observation peut être faite; le maximum de la bande de valence et le minimum de bande de conduction pour les trois matériaux ne sont pas très dispersifs. Dans la direction X-P, la direction c du cristal, les bandes d'énergie sont plates. Cependant, le long de la direction Γ -X, dans le plan de base du cristal, les bandes d'énergie présentent une légère dispersion. C'est une caractéristique typique des cristaux uniaxiaux, où l'anisotropie du cristal affecte la structure de bande électronique [11,12].

IV.5.2. Densité d'état électronique (DOS)

La densité d'état électronique est un concept mathématique permettant l'intégration en termes de l'énergie de l'électron pour être utilisé à la place de l'intégration sur la zone de Brillouin. En outre, la densité d'états est souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique. Les caractéristiques telles que la largeur de la bande de valence, le gap d'énergie dans les isolants et le nombre et l'intensité des principales caractéristiques sont utiles pour interpréter qualitativement les données spectroscopiques expérimentales. L'analyse de la densité d'états peut aussi aider à comprendre les changements dans la structure électronique causés, par exemple, par une pression externe.

Les figures IV.11, IV.12 et IV.13, montrent les densités d'états électroniques totales, ainsi que les densités d'états partielles des trois matériaux CaWO_4 , BaWO_4 , SrWO_4 respectivement.

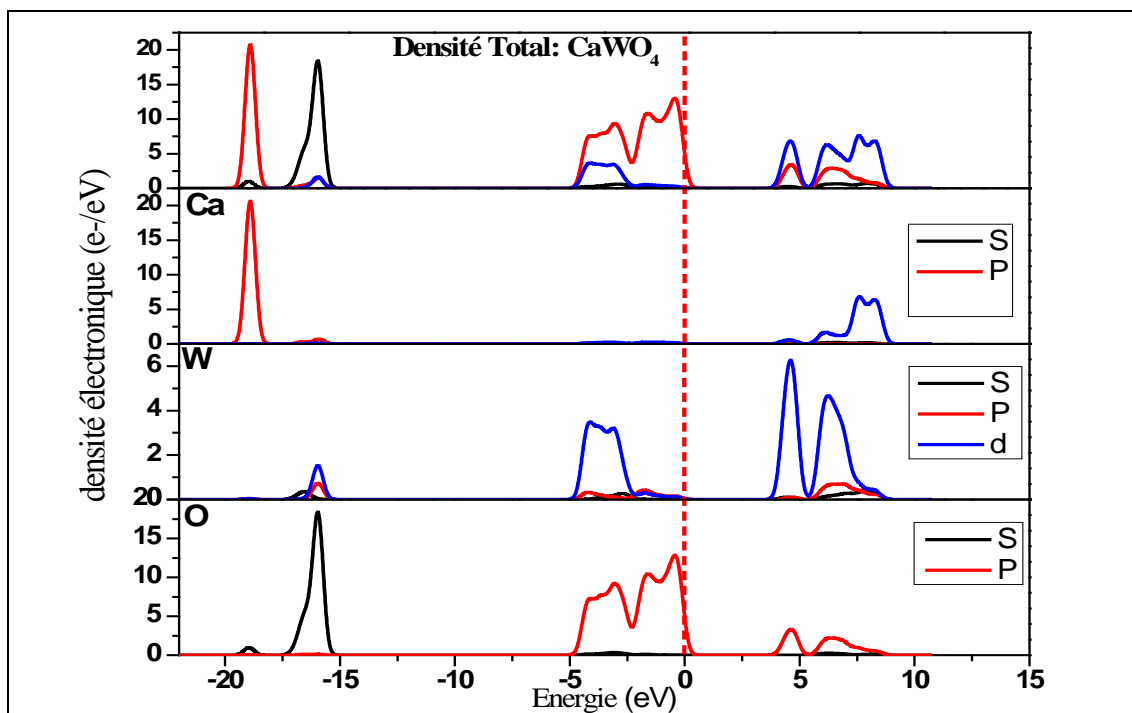


Figure IV.11 : Densité d'états électroniques de CaWO_4 totales et partielles

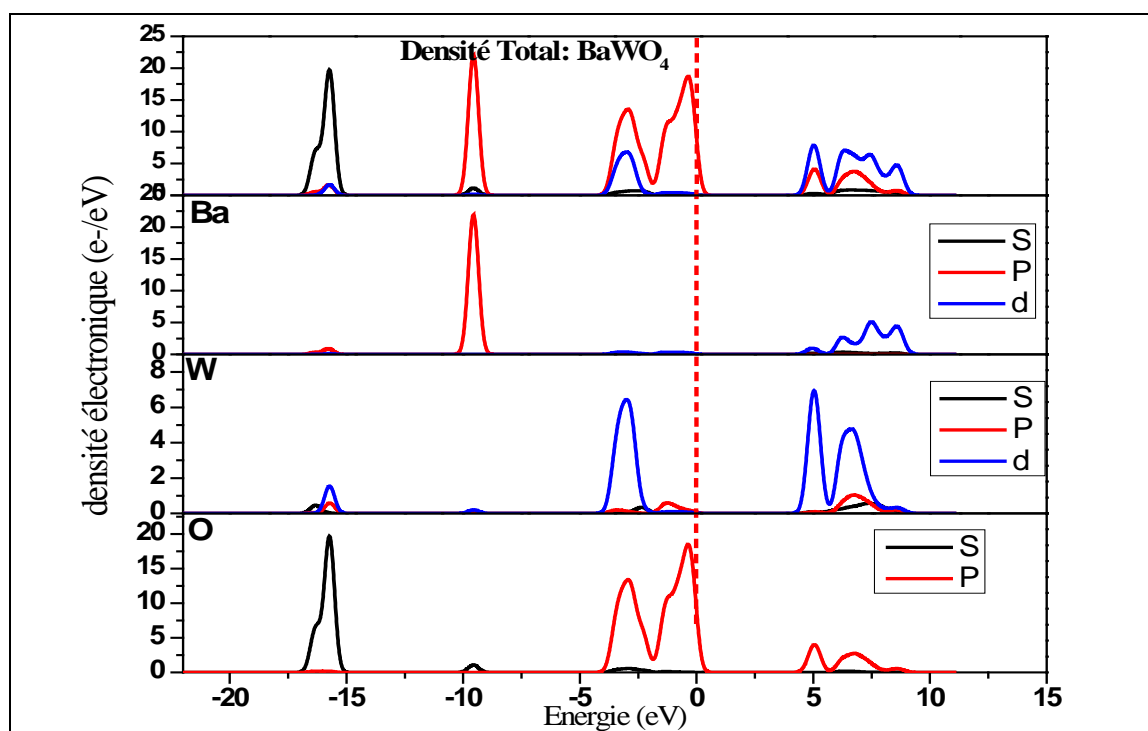


Figure IV.12 : Densité d'états électroniques de BaWO_4 totales et partielles

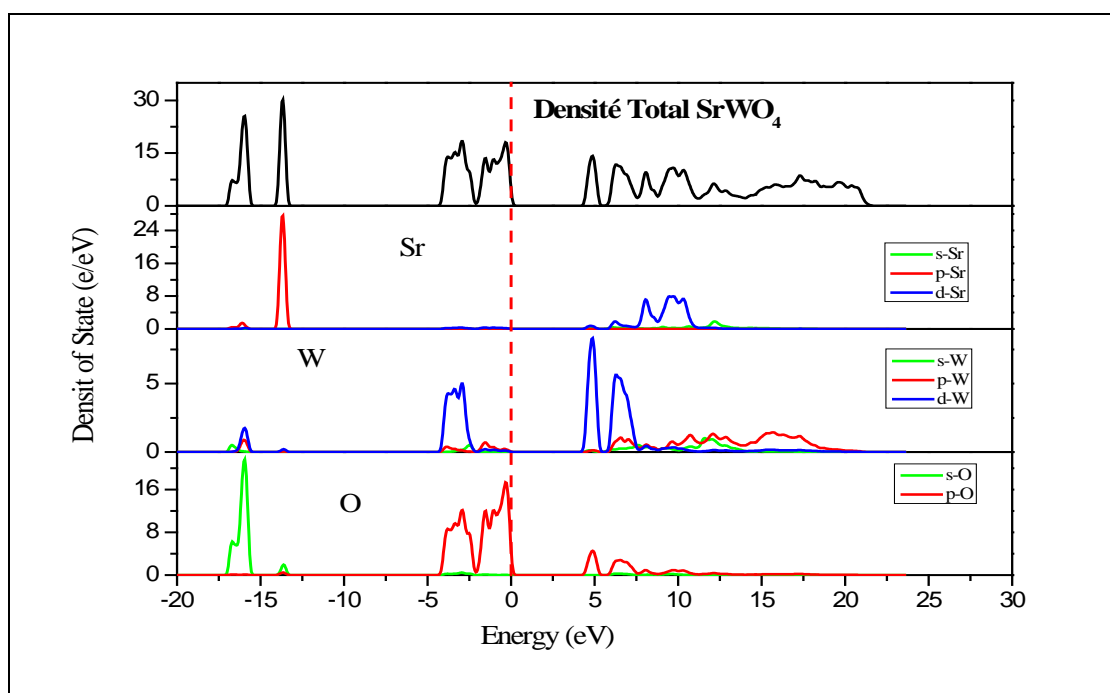


Figure IV.13 : Densité d'états électroniques de SrWO_4 totales et partielles

D'après ces trois figures nous pouvons analyser la densité d'état des électrons pour les trois matériaux :

Une partie (des bandes) intérieure(s), qui se situe autour de l'intervalle **[-20 et -15 eV]**, l'énergie intermédiaire dans cette gamme est dominé par l'orbital *s* des atomes O comme toutes composés métal-oxygène pour les trois matériaux SrWO_4 et CaWO_4 et BaWO_4 .

Aussi pour cette région on peut dire que la forme des pics de la densité électronique montre que il ya aucune liaisons dans cette intervalle intermédiaire.

La partie externe des bandes de valences se situe dans les domaines **[-4,5 et 0 eV]** cette intervalle énergétique est divisé on deux partie, la partie inferieur **[-4,5 et -2,5 eV]** est composé de l'orbital 5d des atomes de W et par l'orbital 2p des atomes de l'oxygène O pour les deux matériaux SrWO_4 et CaWO_4 cette distribution transversal montre qu'il ya un double caractère : ionique-covalente des interactions entre les atomes de W et les atomes d'O qui sont confirmés par les populations de Mulliken qui ont la valeur de 0,75 pour les liaisons W-O. la partie supérieure est due aux états 2p de l'atome O seulement.

Pour le BaWO_4 on remarque que pour la partie inferieur autour de **-10 eV** est dominé par l'orbital 4p de l'atome Ba est 2p de l'atome de O alors que pour la partie externe situé dans l'intervalle **[-5 et 0 eV]** L'énergie intermédiaire est dominé par l'orbital 4d des atomes de Mo et par l'orbital 2p des atomes de l'oxygène O.

La bande de conduction est dominé par les états 5d de l'atome de W avec une contribution des états 3d et 5s de l'atome de Sr, Ba et Ca.

IV.6 Propriétés élastiques

Le calcul des propriétés élastiques d'un matériau est très important car elles sont liées à diverses propriétés fondamentales telles que l'équation d'état et les spectres de phonons. Ils sont également liés aux propriétés thermodynamiques: chaleur spécifique, dilatation thermique, température de Debye et point de fusion. Les constantes élastiques caractérisent la capacité d'un matériau à se déformer sous de faibles contraintes et fournissent des informations utiles sur son caractère de liaison et sa stabilité structurale. [13]

Les constantes élastiques ont été calculées avec la méthode contrainte-déformation, qui semble être la plus utilisée [14]. Le matériau à symétrie tétragonale (classe de cristal I $4_1/m$) possède sept constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{16} , C_{33} , C_{44} et C_{66} .

Les résultats de calculs des modules d'élasticités de AWO_4 (A= Ca, Ba, Sr) sont présentés dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12 Propriétés élastiques des AWO_4 (A=Ca, Ba, Sr,) en GPa .

AWO_4		$SrWO_4$		$CaWO_4$		$BaWO_4$	
<i>Les paramètres</i>	<i>Nos calculs [15]</i>	<i>autre calculs</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>autre calculs [6]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>autre calculs [7]</i>	
C11	107.64	/	129.80	143.87	94.17	89.66	
C33	96.13	/	113.79	130.10	82.53	78.91	
C12	48.83	/	50.77	63.50	46.36	46.40	
C13	40.16	/	43.70	56.17	38.43	39.45	
C44	29.80	/	27.55	33.60	27.95	26.87	
C66	37.13	/	34.57	45.07	32.39	32.86	

Selon Born, une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie. Pour une structure tétragonale, les critères de stabilité mécanique sont :

$$C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}); C_{44} > 0 ; \text{ and } 2C_{16}^2 < C_{66}(C_{11} - C_{12}).$$

* **Les critères de stabilité mécanique pour le $CaWO_4$:**

$$C_{11} = (129.80) > C_{12} = (50.77), 2C_{13}^2 = (3819.38) < C_{33}(C_{11} + C_{12}) = (20547.06) > 0, C_{44} = (27.55) > 0 \text{ and } 2C_{16}^2 = < C_{66}(C_{11} - C_{12}).$$

* Les critères de stabilité mécanique pour le BaWO₄ :

$$C_{11}=(94.17) > C_{12}=(46.36), 2C_{13}^2=(2953,72) < C_{33}(C_{11} + C_{12})=(11597,94) > 0, C_{44}=(27.95) > 0 \text{ and } 2C_{16}^2 < C_{66}(C_{11} - C_{12}).$$

* Les critères de stabilité mécanique pour le SrWO₄ :

$$C_{11}=(107.64) > C_{12}=(48.83), 2C_{13}^2=(3225,65) < C_{33}(C_{11} + C_{12})=(15041,46) > 0, C_{44}=(29.80) > 0 \text{ and } 2C_{16}^2 < C_{66}(C_{11} - C_{12}).$$

Tous les critères de stabilité mécanique sont vérifiés par notre calcul, donc on peut dire que les trois matériaux AWO₄ (A= Ca, Ba, Sr) sont mécaniquement stables.

Nous remarquons dans le tableau IV.12 que les constantes élastiques calculées pour les trois matériaux sont en bon accord avec l'expérimental. On peut voir aussi que $C_{11} > C_{33}$ pour les trois matériaux, ce qui indique que la force de liaison le long de l'axe a est plus grande que celle le long de l'axe c, et $C_{44} < C_{66}$, qui indique que les cisaillements au plans {100} sont plus faciles que les cisaillements au plans {001} pour les trois matériaux. On peut remarquer aussi que les propriétés élastiques des monotungstates sont proches de celles des monomolybdates calculées dans le chapitre III.

En appliquant les constantes élastiques obtenues, on peut calculer le module de compression B et le module de cisaillement G selon le schéma moyen de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [16].

Le tableau IV.13 résume les résultats obtenus pour le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson pour les trois matériaux.

Tableau IV.13 Module de compressibilité, module de cisaillement, Module de Young et coefficient de poisson des AWO₄ (A= Sr, Ca, Ba) en GPa.

matériaux	B _V	B _R	B _H	G _V	G _R	G _H	E	ν	B/G
SrWO ₄	63.30	62.82	63.06	31.50	30.23	30.97	79.60	0.29	2.04
CaWO ₄	72.19	71.68	71.93	33.62	32.91	33.26	86.45	0.29	2.16
BaWO ₄	57.48	56.92	57.20	27.50	26.42	26.96	69.89	0.29	2.12

On peut noter que le module de compressibilité et de cisaillement de CaWO₄ est légèrement supérieur à celui de SrWO₄ et BaWO₄, indiquant que le CaWO₄ est plus résistant que SrWO₄ et BaWO₄. Le rapport entre le module de compressibilité et le module de

cisaillement, B/G , est proposé comme indicateur de la ductilité et de la fragilité [17], Si $B/G > 1.75$, le matériau se comporte de manière ductile; si $B/G < 1.75$, il se comporte de manière fragile, Ce rapport est: 2,04, 2,16 et 2,12 pour $SrWO_4$, $CaWO_4$, $BaWO_4$ respectivement, ce qui indique que les trois matériaux sont ductiles.

Le module d'Young E est défini comme le rapport de la contrainte linéaire et de la déformation linéaire, qui indique la rigidité des matériaux.

Les valeurs du module de Young calculées démontrent que $CaWO_4$ adopte une rigidité plus élevée que $SrWO_4$ et $BaWO_4$. Nous avons observé chez les tungstates AWO_4 ($A = Ca, Sr$ et Ba), que les propriétés mécaniques s'améliorent avec la diminution du poids de la molécule.

Pour déterminer l'anisotropie des propriétés mécaniques des deux matériaux, l'indice universel d'anisotropie A^U [17] et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité A_B et en cisaillement A_G introduits par Chung et Buessem [18] sont définis dans le chapitre III

Pour un cristal isotrope, tous ces indices (A^U , A_B et A_G) sont égaux à zéro, tandis que toute valeur non nulle correspond à l'anisotropie du cristal. Les indices d'anisotropie calculés sont présentés dans le tableau IV.14.

Tableau IV.14 Indices d'anisotropie calculés des $AMoO_4$ ($A = Sr, Ca, Pb$) en GPa.

matériaux	A^U	A_B	A_G
SrWO₄	0,21	0,0038	0,020
CaWO₄	0,11	0,0035	0,010
BaWO₄	0,21	0,0048	0,020

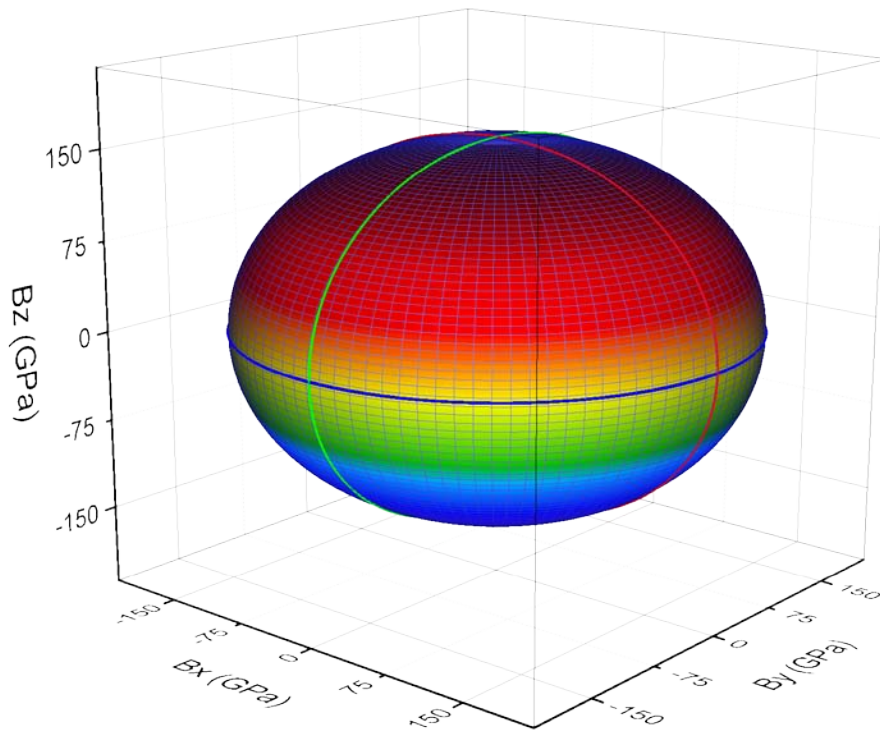


Figure IV.14 : Module de compressibilité en 3D de SrWO₄

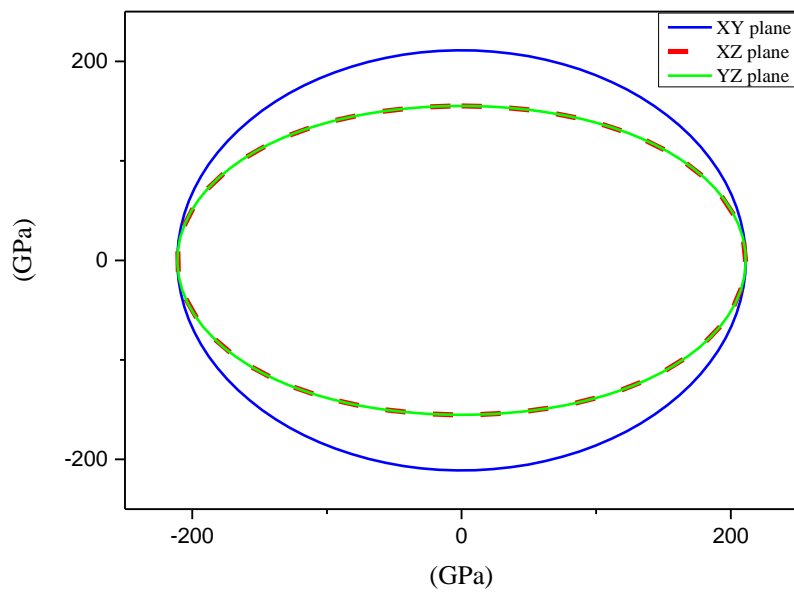


Figure IV.15 : Module de compressibilité en 2D de SrWO₄

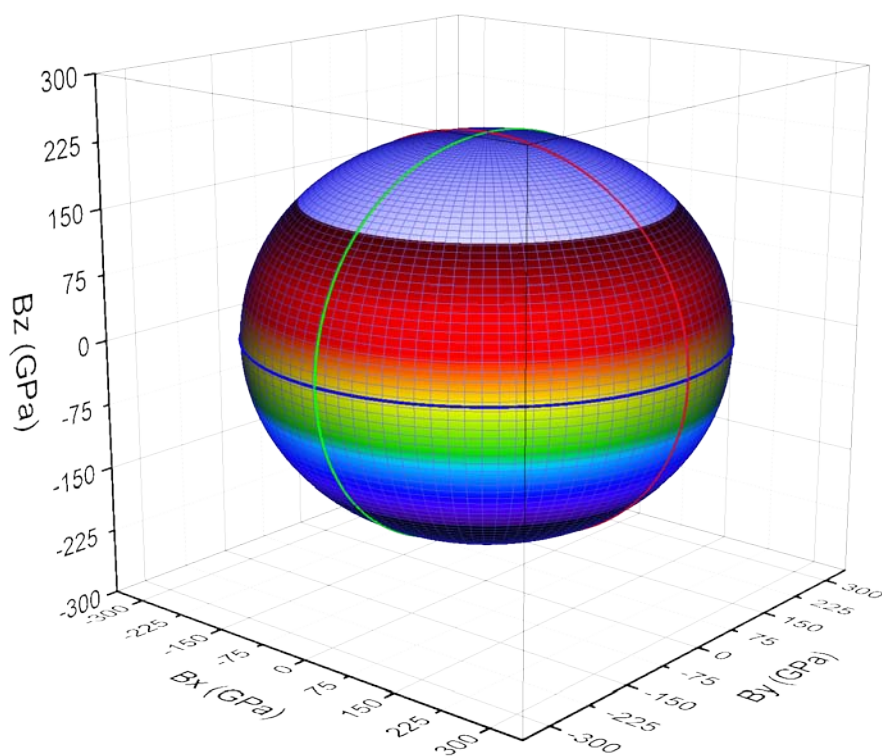


Figure IV.16 : Module de compressibilité en 3D de BaWO₄

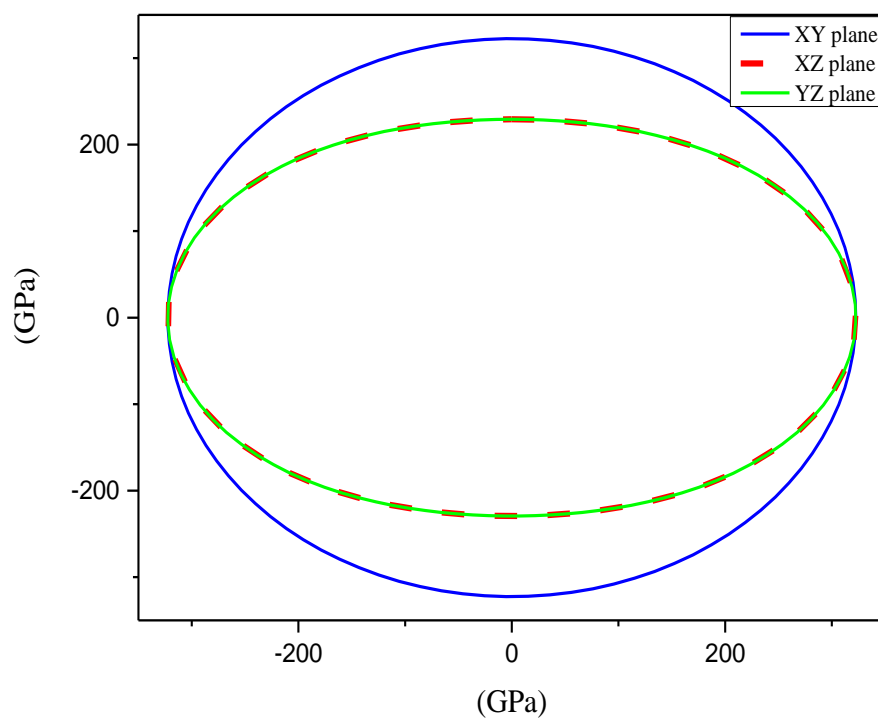


Figure IV.17 : Module de compressibilité en 2D de BaWO₄

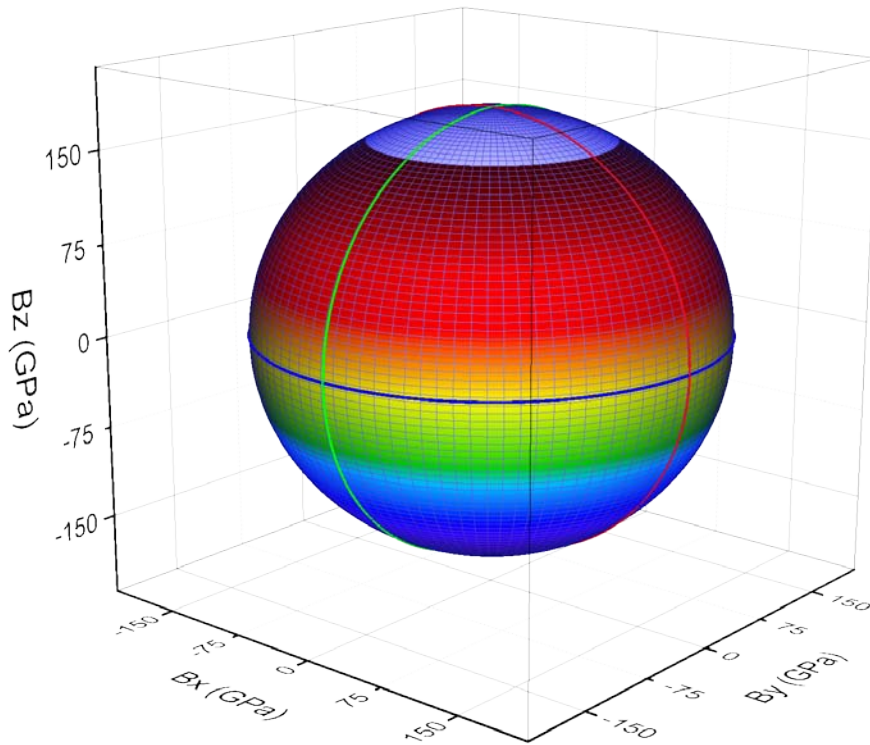


Figure IV.18 : Module de compressibilité en 3D de CaWO_4

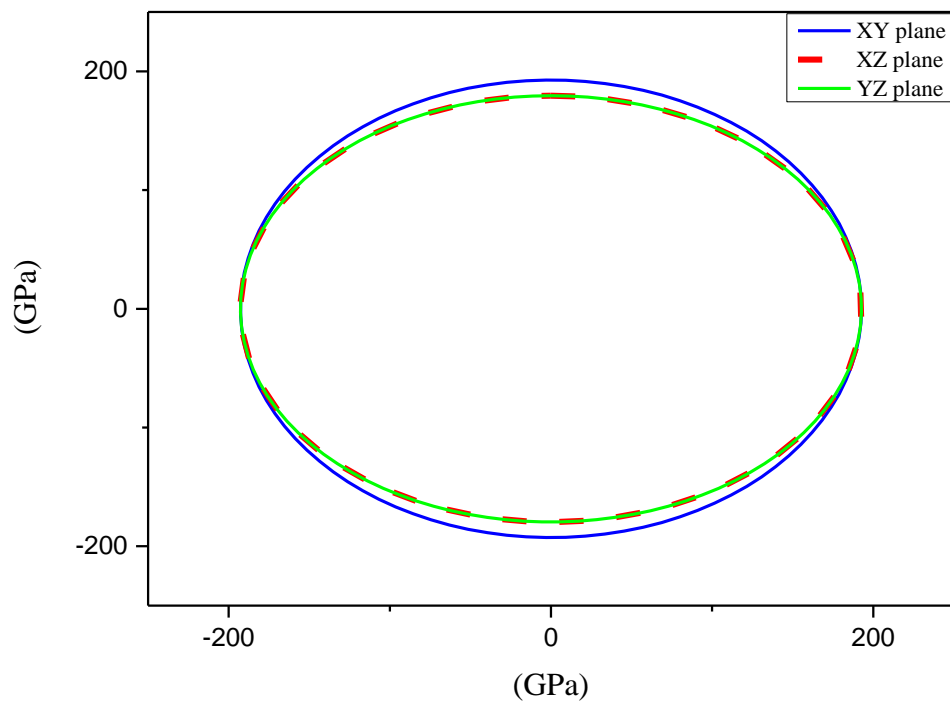


Figure IV.19 : Module de compressibilité en 2D de CaWO_4

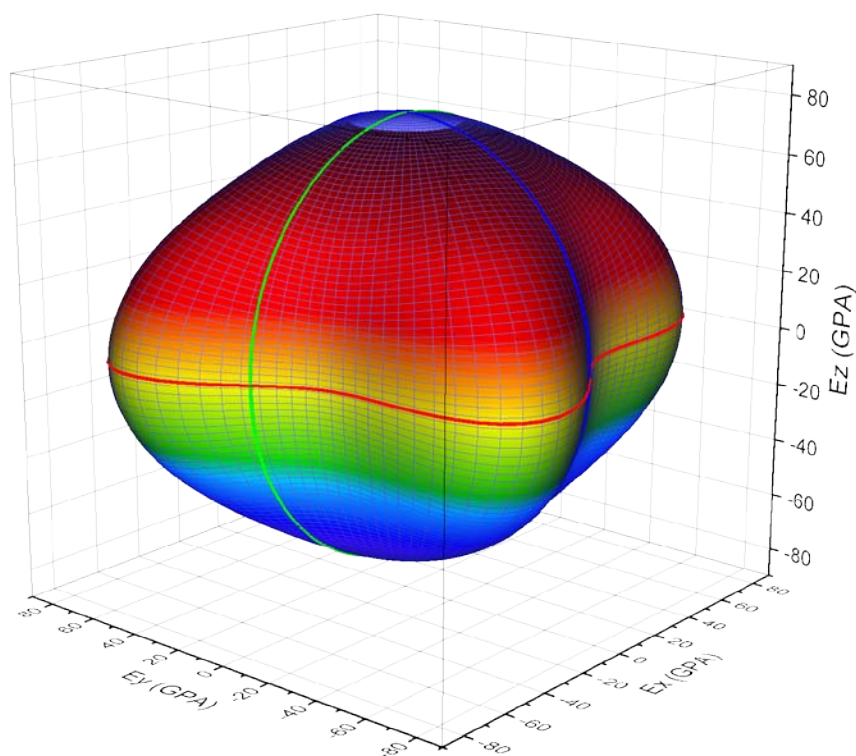


Figure IV.20 : Module de Young en 3D de SrWO₄

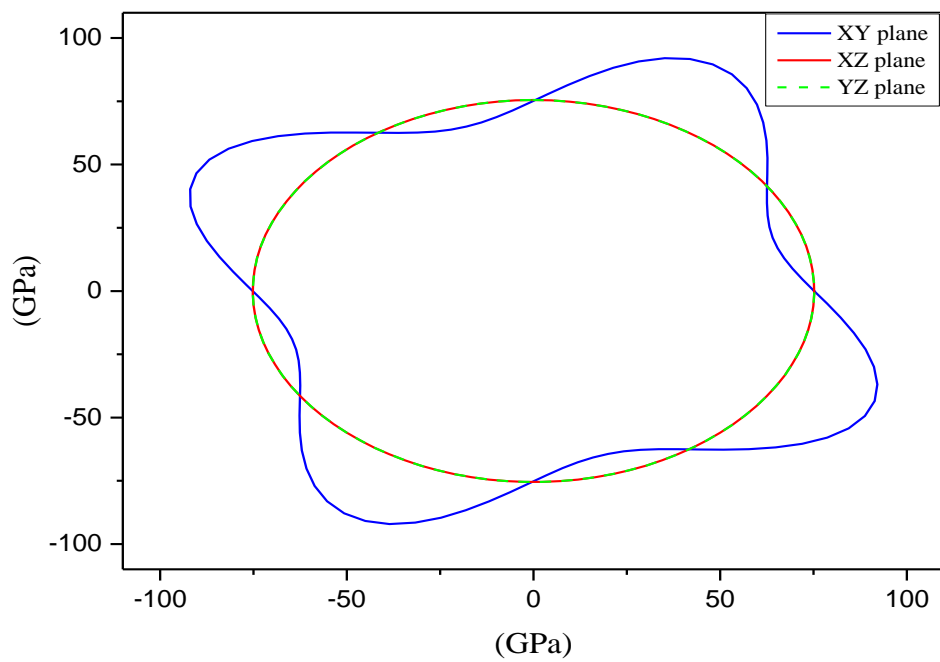


Figure IV.21 : Module de Young en 2D de SrWO₄

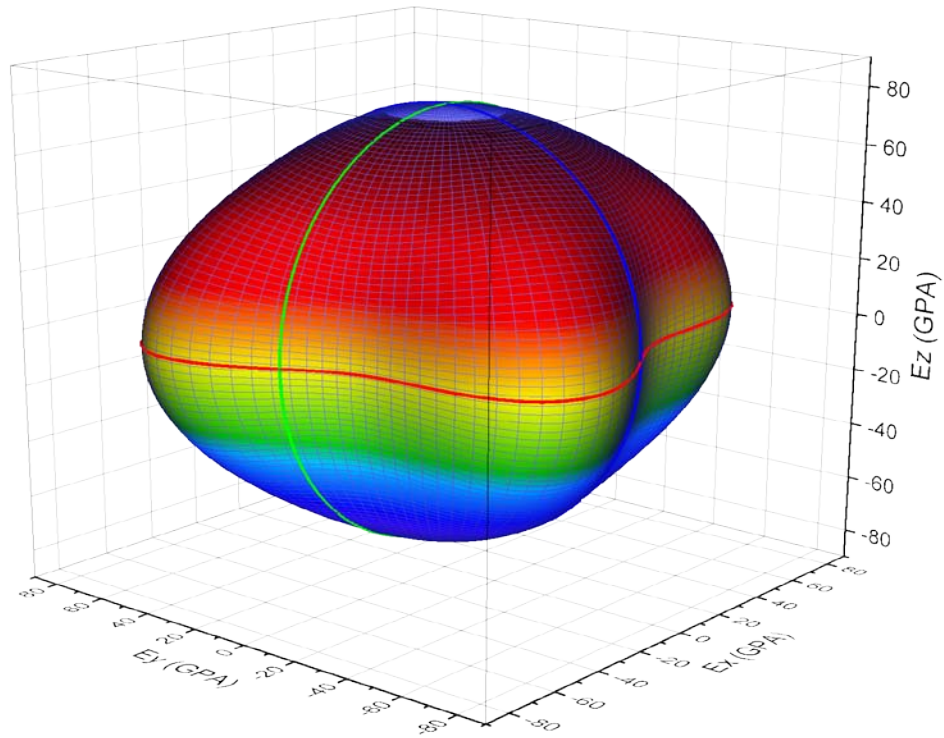


Figure IV.22 : Module de Young en 3D de BaWO₄

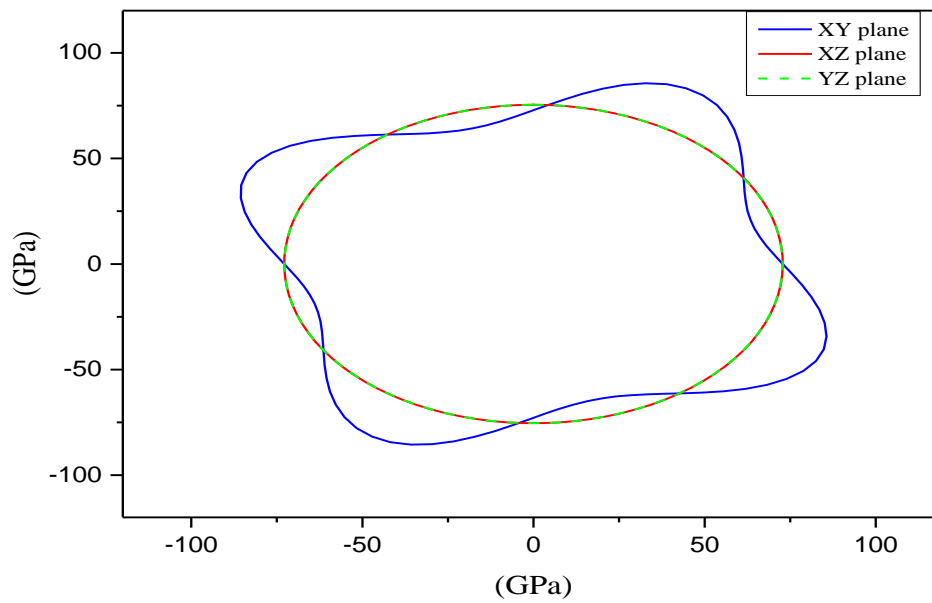


Figure IV.23 : Module de Young en 2D de BaWO₄

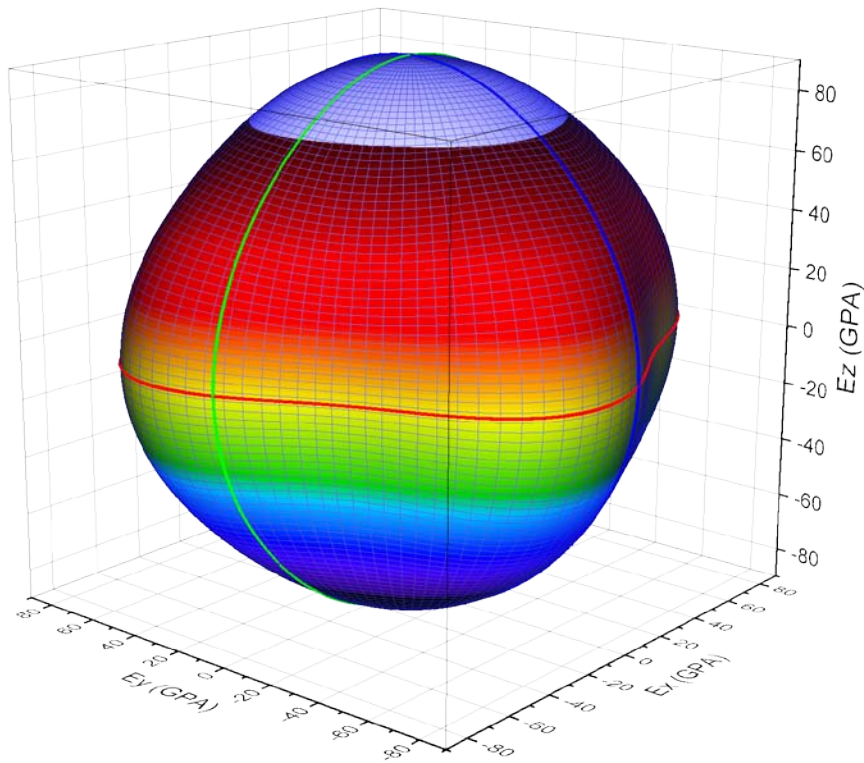


Figure IV.24 : Module de Young en 3D de CaWO_4

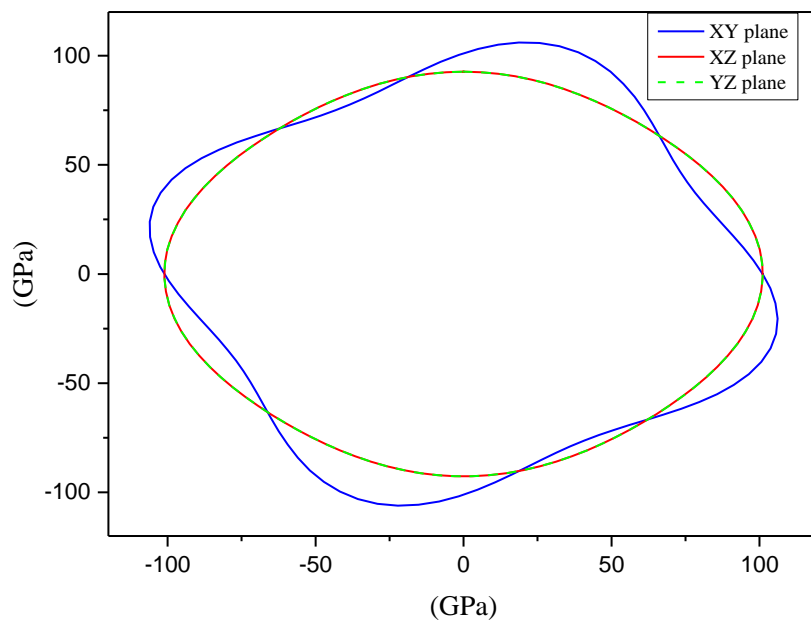


Figure IV.25 : Module de Young en 2D de CaWO_4

Comme montrent les figures IV.21, IV.23 et IV.25, les modules de Young le long des axes X, Y et Z ont une plus grande valeur, et la surface 3D de SrWO_4 , CaWO_4 et PbWO_4 s'écartent de la forme sphérique, ce qui signifie que SrWO_4 , BaWO_4 et CaWO_4 sont anisotrope.

Les projections des surfaces 3D peuvent illustrer l'anisotropie élastique plus directement et révéler l'anisotropie des inter-couches, de sorte que la projection pour SrWO_4 , BaWO_4 et CaWO_4 sont analysées comme le montre les figures IV.20, IV.22 et IV.24 respectivement. La projection pour le cristal anisotrope est circulaire et pour SrWO_4 , BaWO_4 et CaWO_4 elles dévient de la forme circulaire de manière significative selon l'axe XY par rapport aux axes XZ et YZ.

IV.7. Propriétés optiques

La figure IV.26 montre les deux parties de la fonction diélectrique pour le SrWO_4 selon les deux directions cristallographiques a et c.

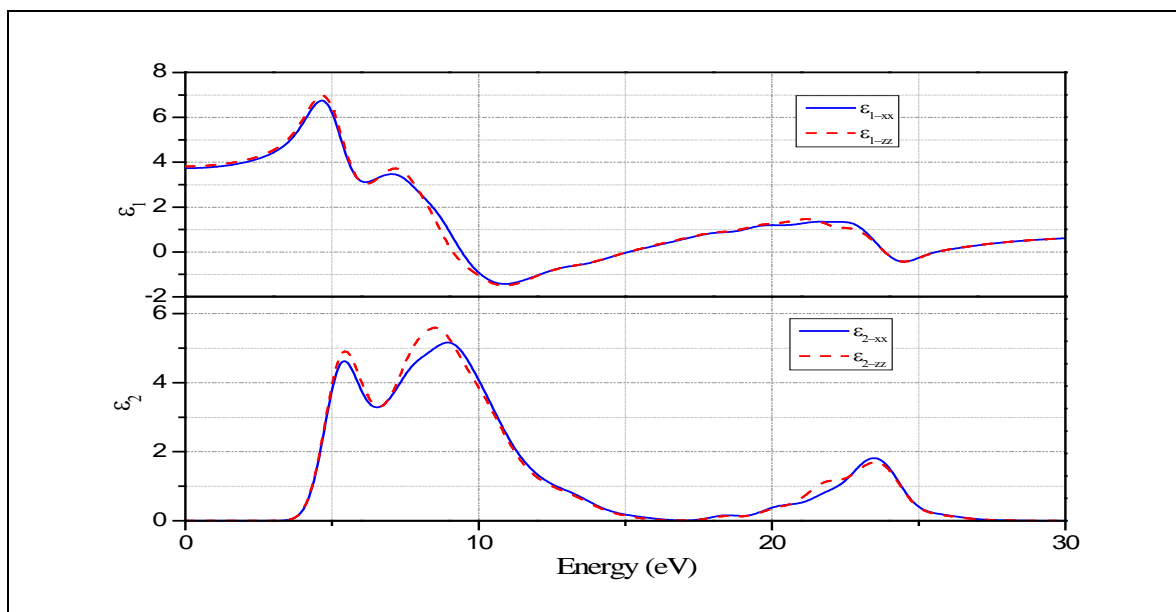


Figure IV.26 : Les parties réelles ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de SrWO_4 selon l'axe x et Z

En analysant le graphe de fonction diélectrique on remarque qu'il ya six pics essentiels dans la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique. Chaque un représente une transition inter-bandes des électrons C.-à-d. de transfert d'électrons entre les bandes valence qui sont remplies par les électrons vers les bande de conduction qui sont vide, sous l'effet

d'une excitation extérieur pour nous cette excitation c'est un faisceau de lumière extérieur [15].

Les deux premiers pics situés à $A= 5,36$ eV, $B= 8,94$ eV correspondent principalement à la transition de 5d de l'atome W de la bande de conduction. Le pic $D= 18,49$ eV est dû à la transition de 2p de l'atome de O dans la bande de valence à 5s de l'atome de Sr dans la bande de conduction avec une contribution de transition de 4p de l'atome Sr dans la bande de valence à 5d de l'atome de W dans la bande de conduction. Les autres pics supérieurs à 20 eV sont attribués à la transition de 2p de l'atome de O ou 4p de l'atome de Sr dans la bande de valence à 5p de l'atome W ou 3d de l'atome Sr dans la bande de conduction.

On note qu'un pic dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique ne correspond pas à une seule transition inter-bande puisque de nombreuses transitions électroniques directes et indirectes peuvent se produire avec une énergie correspondant au même pic. La quantité la plus importante dans la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est la limite de fréquence zéro $\epsilon_1(0)$, à partir de laquelle on peut calculer l'indice de réfraction dans la limite statique.

L'analyse des résultats de la fonction diélectrique nous permet de calculer l'indice de réfractifs et le coefficient d'extinction (absorption) et tous les paramètres de l'optique linéaire pour SrWO_4 avec ces paramètres on peut viser les applications à partir du domaine de transparence de chacun des matériaux.

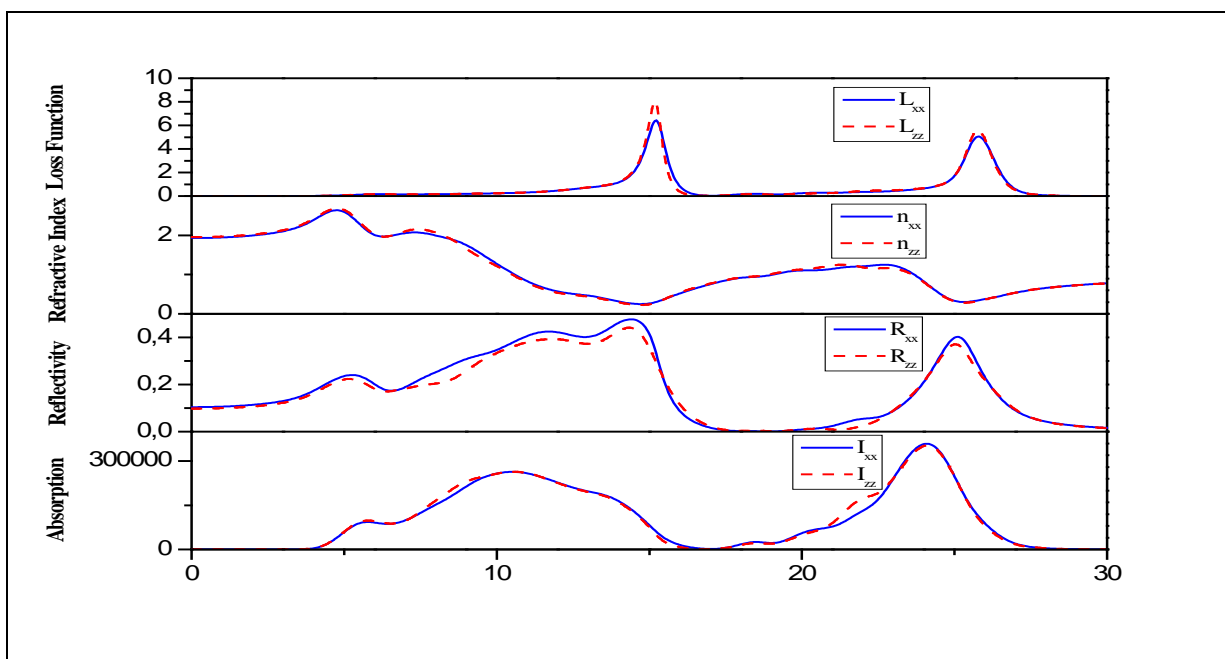


Figure IV.27 : Propriétés optiques calculées : coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du SrWO_4 .

La perte d'énergie électronique $L(\omega)$ est un facteur important décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant un matériau. Il y a deux pics situés à 15,22 eV et 25,75 eV, ces pics correspondent à la réduction abrupte de la réflectivité. Selon les spectres d'absorption, les bords d'absorption sont situés à 4.35 eV (285 nm), ces résultats concordent avec les résultats de l'expérimental 245 nm [18], indiquant que SrWO_4 possède une bonne transmission et une qualité supérieure qui conviennent au laser Raman. Pour l'indice de réfraction On remarque qu'il atteint une valeur 1,95 et 1,93 pour $n_x(0)$ et $n_z(0)$, respectivement.

Les courbes des coefficients d'absorption montre que il ya deux région d'absorption pour SrWO_4 :

- La première région est situé entre 4 eV et 17.5 eV (310nm-71nm) donc il est absorbent (à partir 4eV la région de Mid-UV jusqu'à 17.5eV Extrême UV).
- Le deuxième entre 22 eV et 28.5 eV (56nm-43.5nm) dans les régions d'absorption extrême d'ultraviolet EUV. Donc le SrWO_4 est transparent dans les régions de l'ultraviolet proche UV (Near UV) UV-A et dans la région de visible (1.59-3.26eV) et l'infrarouge (1meV-1.58eV), ce qui donne une idée pour les applications de ce matériau.

IV.8. conclusion

La structure des monotungstates est très proche de celle des monomolybdates et ils se cristallisent dans la même structure tétragonale type schéelite.

Les valeurs calculées pour les paramètres de maille sont en très bon accordent avec les données expérimentales.

Les calculs effectués sur la structure électroniques, à travers la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs), ont montré que les trois composés CaWO_4 , BaWO_4 et SrWO_4 se comportent comme des semiconducteurs à large gap.

Les quatre conditions de stabilité mécaniques sont bien satisfaites, et nos matériaux sont mécaniquement stables.

Références :

- [1] A. W. Sleight, Acta Cryst. B28 (1972)2899.
- [2] R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, D. Martínez, and A. Segura, EPL 83(2008)37002.
- [3] A. A. Annenkov, M. V. Korzhik, and P. Lecoq, Nucl Instrum Methods Phys Res A 490 (2002)30.
- [4] M. Nikl, P. Bohacek, N. Mihokova, N. Solovieva, A. Vedda, M. Martini, et al. J Appl Phys 91(2002)5041.
- [5] A. Brenier, G. Jia, and C. Y. Tu, J. Phys.: Condens. Matter 16(2004)9103.
- [6] S. Chernov, R. Deych, L. Grigorjeva, and D. Millers, Mater. Sci. Forum 239 (1997)299.
- [7] Y. Zhang, N. A. W. Holzwarth, and R. T. Williams, Phys. Rev. B57(1998)12738.
- [8] M. Itoh, N. Fujita, Y. Inabe, J. Phys. Soc of Japan 75 (2006) 084705.
- [9] S. Ouyang, Z. Li, Z. Ouyang, *et al.*, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 3134.
- [10] B. Minisini, Q. A. Wang, and F. Tsobang, J. Phys.: Condens. Matter. 17 (2005) 4953.
- [11] R. Vali, Comp. Mater. Sci. 50 (2011) 2683.
- [12] B. Lagoun, B. Bentría, and I. K. Lefkaier, Physica B 433 (2014) 117.
- [13] P. T. Jochym, K. Parlinski, and P. Krzywiec, Comp. Mater. Sci. 29 (2004) 414.
- [14] F. Mouhat and F. X. Couder, Phys. Rev. B 90 (2014) 224104.
- [16] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.
- [15] Gueffaf, Hamza, et al. *Communications in Theoretical Physics* 68.4 (2017) 536.
- [17] L. Li, W. Wang, H. Liu, *et al.*, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 8460.
- [18] Q. J. Liu, Z. T. Liu, and L. P. Feng, Comp. Mater. Sci. 47 (2010) 1016.

CHAPITRE V
Orthovanadate AV04

V.1 Introduction

Au cours de la dernière décennie, des études intensives ont été menées sur l'évolution structurale des composés AVO_4 ($A=Y, Bi$) de type zircon et scheelite dans des conditions extrêmes. Ces composés montrent diverses applications dans divers domaines tels que les matériaux hôtes pour les lasers à haute puissance [1,2], les scintillateurs pour détection de rayons γ [3, 4], capteurs thermophosphorés [5], et support de stockage de déchets nucléaires [6]. En raison de leurs propriétés optiques exceptionnelles, telles qu'une grande transparence optique et une grande biréfringence, les orthovanadates de terres rares sont des candidats potentiels pour les isolateurs optiques, les circulateurs et les éléments de polarisation optique. Outre l'importance technologique, ces composés ont suscité un intérêt théorique considérable en raison de la présence des électrons 4f.

YVO_4 est parmi les matériaux les plus importants de l'hôte laser, en raison de ses bonnes propriétés thermiques, mécaniques et optiques. C'est un cristal optiquement positif avec une large zone de transparence et une biréfringence élevée qui est également très utile pour de nombreuses applications, y compris les isolateurs de lumière, les circulateurs de lumière et les polariseurs [7]. La structure de YVO_4 monocristallin a été étudiée en utilisant la technique de diffraction en poudre dispersive en angle [8]. Il a été observé que dans les conditions ambiantes, YVO_4 a une structure de type zircone tétragonale.

Les oxydes semi-conducteurs à bande étroite contenant du bismuth, tels que $BiVO_4$, ont récemment reçu beaucoup d'attention en raison de leurs activités photocatalytiques sensibles à la lumière visible [9-14], dans le domaine des semiconducteurs et de la photoélectrode [9,12] en raison de sa bande passante relativement faible d'environ 2,4 eV, permettant une utilisation plus efficace de la lumière visible et une position adéquate des bandes de conduction et du potentiel d'oxydation de l'eau. [12] En outre, $BiVO_4$ est un matériau [12,14] non toxique relativement abondant [15] et il affiche également diverses propriétés physiques intéressantes et souhaitables, telles que la conductivité ionique [16] et la ferro-élasticité. [17]

V.2 Procédures du calcul par la DFT

Les calculs pour ces matériaux ont été menés de la même méthode présentée dans les chapitres précédents, pour les différentes propriétés structural, élastique et optique des AVO_4 on a utilisé le code *CASTEP* [18] basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (*DFT*), le

formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (*PW-PP*). L'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (*GGA-PBE*) [19].

V.3 Etude de convergence

Le tableau V.1 exhibe les électrons de valences pris en considération durant les calculs par le code CASTEP.

Tableau V.1. Electrons de valences des atomes Y, V, Bi.

Matériaux	Atome	Electron de valence
YVO₄	V	3s 3p 3d 4s
	Y	4d 5s
BiVO₄	Bi	6s 6p

V.3.1 Convergence de l'énergie cinétique de coupure (E_{cut})

La variation de l'énergie totale de la maille en fonction de l'énergie cinétique de coupure est représentée dans la figure V.1 et V.2.

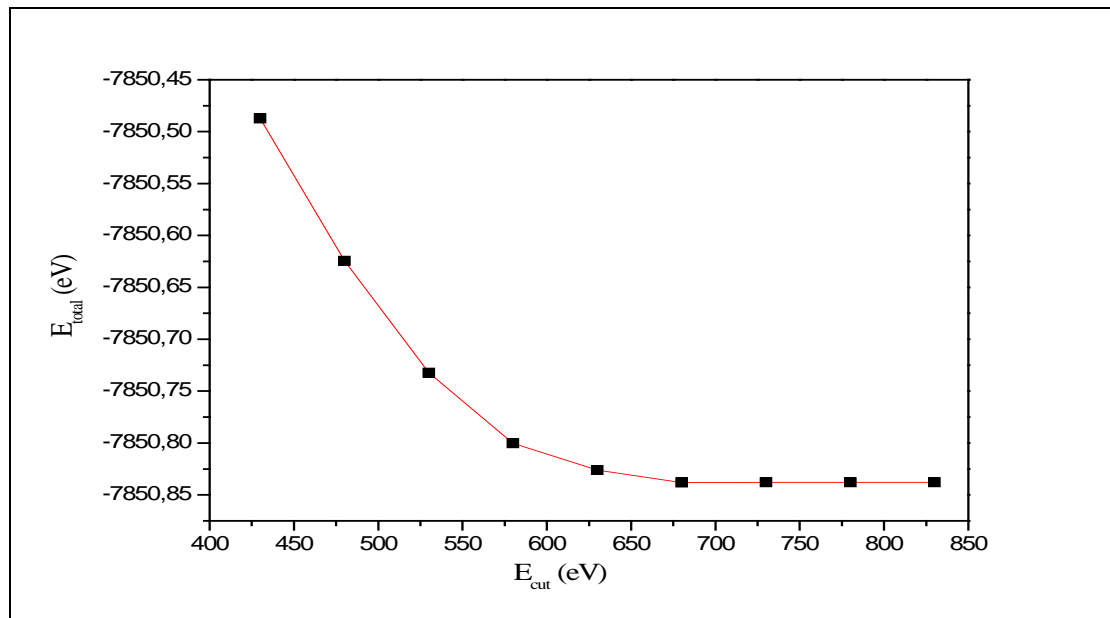
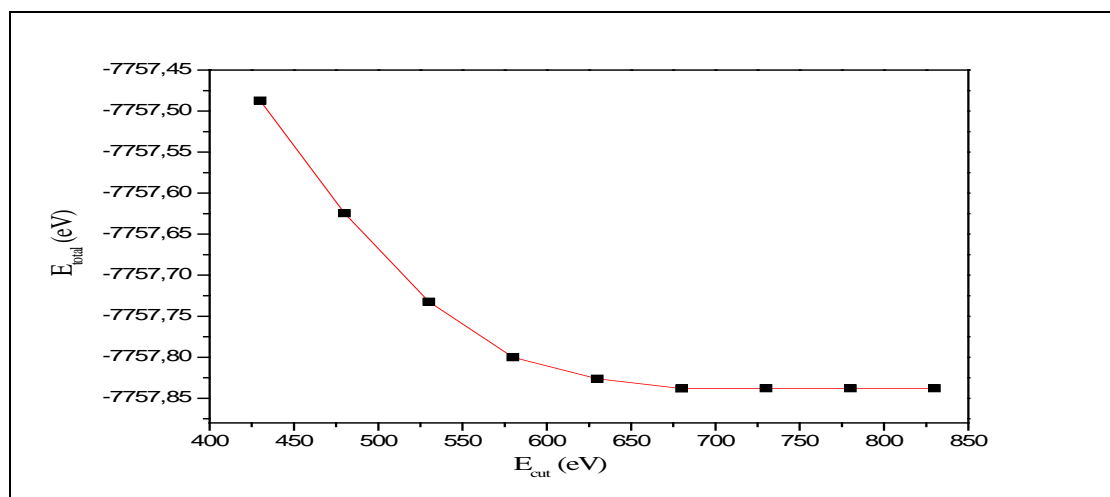


Figure V.1 : Convergence de l'énergie totale en fonction de la variation de E_{cut} pour YVO₄

Tableau V.2. Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs E_{cut} (nkpt=170) pour YVO_4

E_{cut}	E_{tot}	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
430	-7850,48726	$1,74852 E^{-05}$
480	-7850,62453	$1,37414 E^{-05}$
530	-7850,73241	$8,63224 E^{-06}$
580	-7850,80018	$3,30156 E^{-06}$
630	-7850,8261	$1,5285 E^{-06}$
680	-7850,8381	$-1,78325E^{-08}$
730	-7850,83796	$-2,36315E^{-08}$

**Figure V.2 :** Convergence de l'énergie totale en fonction de la variation de E_{cut} pour $BiVO_4$ **Tableau V.3.** Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs E_{cut} (nkpt=170) pour $BiVO_4$

E_{cut}	E_{tot}	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
430	-7757,48726	$1,76948E-05$
480	-7757,62453	$1,39061E-05$
530	-7757,73241	$8,73572E-06$
580	-7757,80018	$3,34114E-06$
630	-7757,8261	$1,54682E-06$
680	-7757,8381	$-1,80463E-08$
730	-7757,83796	$-2,78261E-08$

V.3.2. Convergence du nombre des points K

Après avoir fixé la valeur de E_{cut} , nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB en suivant la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K nécessaires pour effectuer une meilleure convergence.

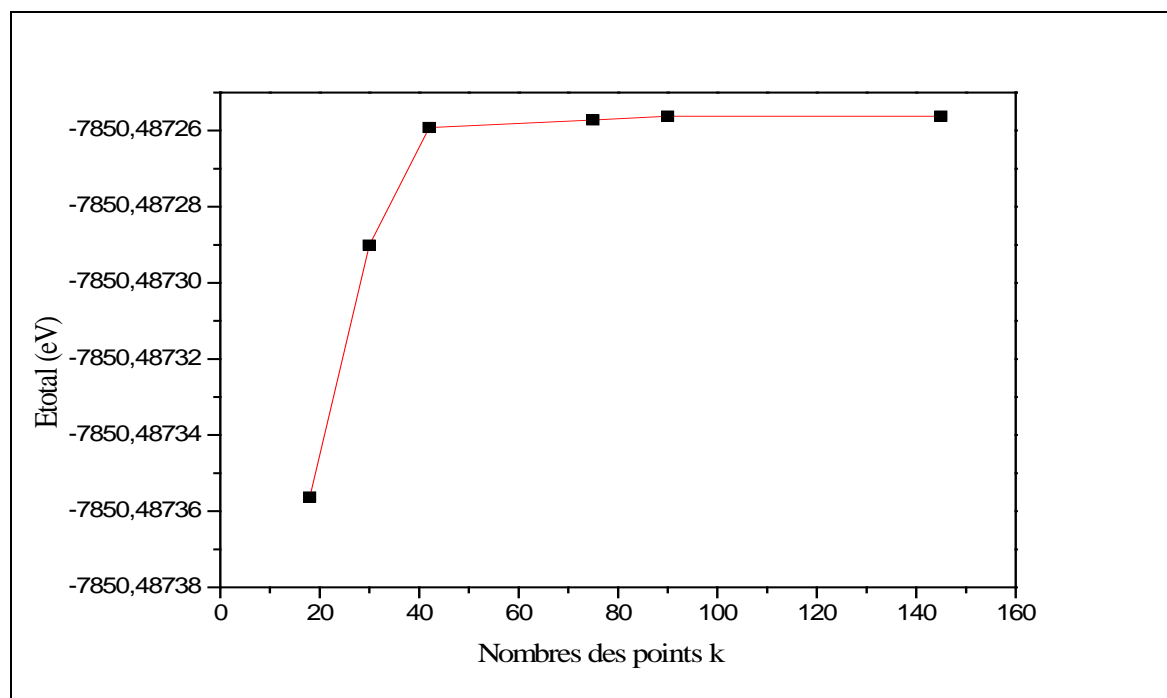


Figure V.3 : Convergence de l'énergie totale en fonction des points K pour YVO₄.

Tableau V.4. Etude de convergence de E_{tot} vs nkpt ($E_{\text{cut}} = 700\text{eV}$) pour YVO₄

nkpt	E_{tot}	$\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}}$
18	-7850,48736	$1,27255 \text{ E}^{-05}$
30	-7850,58726	$-1,27379 \text{ E}^{-06}$
42	-7850,57726	$-1,26105 \text{ E}^{-07}$
75	-7850,57627	$-1,27379 \text{ E}^{-07}$
90	-7850,57527	$1,27379 \text{ E}^{-08}$
145	-7850,57537	$-1,27379 \text{ E}^{-10}$
160	-7850,57537	$-1,27379 \text{ E}^{-10}$
180	-7850,57537	$2,10678 \text{ E}^{-10}$

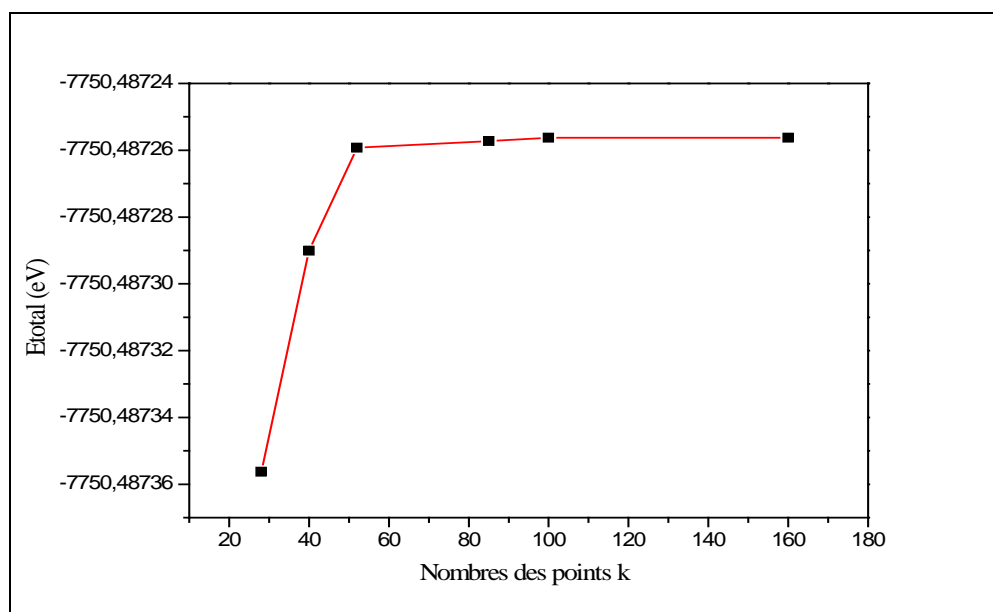


Figure V.4 : Convergence de l'énergie totale en fonction des points K pour BiVO₄.

Tableau V.5. Etude de convergence de E_{tot} (eV) vs nkpt (E_{cut}= 700eV) pour BiVO₄

nkpt	E _{tot}	$\Delta E_{tot}/E_{tot}$
28	-7750,48736	-2,58055 E ⁻⁰⁵
40	-7750,28736	2,19342 E ⁻⁰⁵
52	-7750,45736	3,35463 E ⁻⁰⁶
85	-7750,48336	5,03194 E ⁻⁰⁷
100	-7750,48726	1,03219 E ⁻⁰⁸
160	-7750,48734	2,58048 E ⁻¹⁰
180	-7750,48734	-1,30854 E ⁻¹⁰

Avec les paramètres de convergences calculées nous allons calculer les propriétés physiques (élastique, électronique, optique)

Tableau V.6 Paramètres de convergence des AVO₄ (A=Y, Bi).

	Nombre de point k (k-point)	Energie de coupure (E _{cut})	dE/E
YVO₄	12 x 12 x 14 (145 pts)	700 eV	-1,27379 E ⁻¹⁰
BiVO₄	11 x 11 x 12 (160 pts)	700 eV	2,58048 E ⁻¹⁰

V.4 Propriétés structurales

Pour le calcul des paramètres structuraux des AVO_4 , Les résultats de l'optimisation des géométries des deux matériaux, obtenus moyennant le code CASTEP et utilisant la méthode GGA (PBE), sont rapportés dans le tableau V.7.

Tableau V.7 Paramètres de maille de AVO_4 (A=Y, Bi).

AVO_4	YVO_4		$BiVO_4$	
<i>Les paramètres</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[13]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[14]</i>
a (Å^0)	7,431	7,122	7.354	7,303
c (Å^0)	6,414	6,289	6.427	6,584
V (Å^0)	354,179	318,817	347,580	351,149

Comme nous montre le tableau V.7, nos valeurs de paramètres de maille obtenues sont en bon accord avec les valeurs expérimentales

Tableau V.8 Positions atomiques des oxygènes dans AVO_4 (A : Y, Bi)

$AMoO_4$	atom	x		y		z	
		<i>Exp[13-14]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[13-14]</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Exp[13-14]</i>	<i>Nos calculs</i>
YVO_4	O	0.0000	0.00000	0.4342	0.43022	0.2008	0.20584
$BiVO_4$	O	0.0000	0.00000	0.072	0.06867	0.208	0.20417

Nous présentons les positions atomiques des AVO_4 dans Le tableau V.9

Tableau V.9 Positions atomiques des AVO_4 (A : Y, Bi) après l'optimisation

$AMoO_4$	atom	x	y	z
YVO_4	Y	0.00000	0.75000	0.12500
	V	0.00000	0.25000	0.37500
$BiVO_4$	Bi	0.00000	0.75000	0.37500
	V	0.00000	0.25000	0.12500

Nous remarquons que dans la structure des AVO_4 les positions atomiques de A (Y, Bi) et V sont spéciales et par suite la résultante des forces exercée sur chacun d'eux est toujours nulle. Pour l'atome d'oxygène qui doit être relaxé puisqu'elle est soumise à une résultante de force non nulle à cause de sa position générale en minimisant cette résultante jusqu'à la précision voulu. Il est à noter que toutes ces étapes d'optimisation sont assurés par un

l'algorithme **BFGS** intégré dans le code de calcul [20]. Dans cet étude toutes les forces exercées sur les atomes de trois structure dans les différentes directions sont toujours inférieures à $10^{-3} \text{eV/\text{Å}}$.

V.5 Propriétés électroniques

Les résultats de calculs des propriétés électroniques qui comprennent la structure des bandes d'énergie et la densité d'état électronique DOS pour les structures de AVO_4 ($A=\text{Y}, \text{Bi}$) sont présentés dans les figures V.4, V.5 et V.6.

V.5.1 Structure de bande électronique

L'étude de la structure de bande électronique pour comprendre les propriétés électroniques des AVO_4 ($A=\text{Y}, \text{Bi}$) est très utile. On a calculés les structures de bande des deux matériaux avec les mêmes points de hautes symétries.

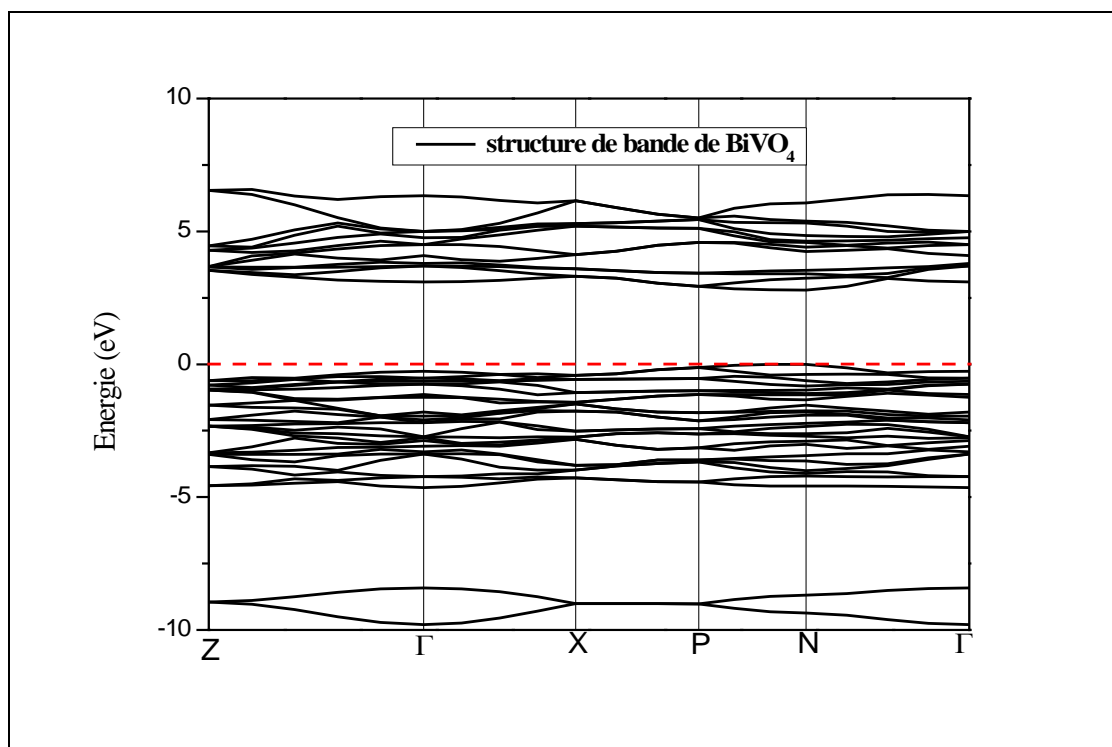


Figure V.5 : Structure de bande des BiVO_4

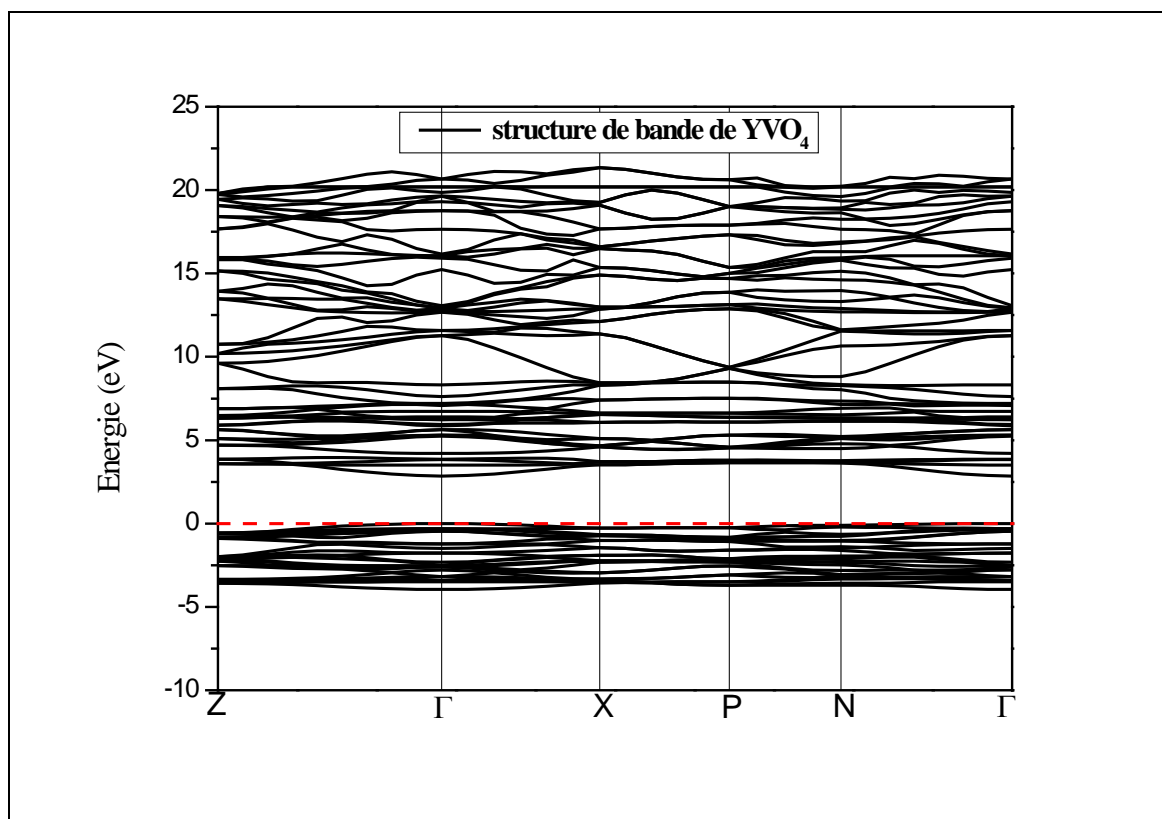


Figure V.6: Structure de bande des YVO_4

Selon la figure V.5, on voit que le maximum de bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés sur la ligne Γ ce qui veut dire que BiVO_4 est un matériau à bande interdite directe et sa bande interdite est de 2,795 eV.

Pour YVO_4 nous remarquons que le maximum de bande de valence (VBM) est situé sur la ligne Γ -Z et le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé sur la ligne Γ . Ce qui veut dire que YVO_4 est un matériau à bande interdite indirecte et sa bande interdite est de 2,852 eV.

Nos intervalles de bande calculés sont compatibles avec les valeurs théoriques disponibles [23, 25, 30] mais moins que les valeurs expérimentales [21, 22, 24, 26-29] en raison de la sous-estimation bien connue de DFT.

V.5.2 Densité d'état électronique (DOS)

Les DOS partiels des atomes Y, V, et O, et Bi, V, O calculées ainsi que le totales des matériaux YVO_4 et BiVO_4 sont représentées dans les figures V.7 et V.8 respectivement.

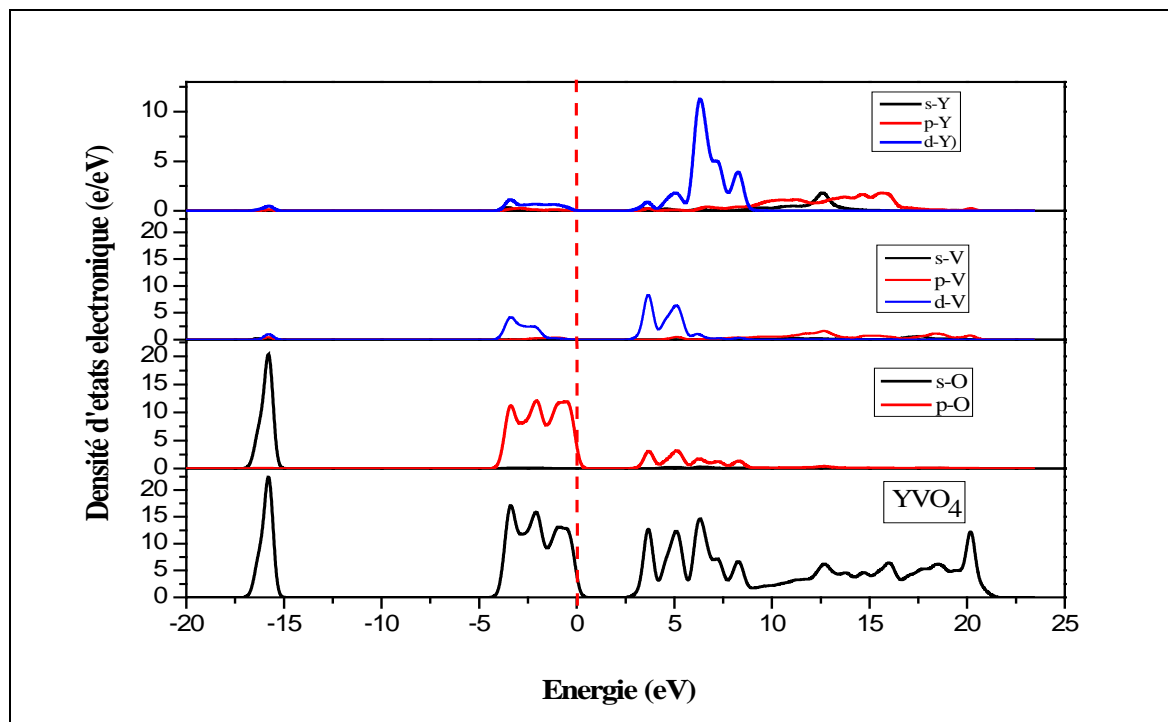


Figure V.7 : Densité d'états électroniques totale et partielle de YVO_4

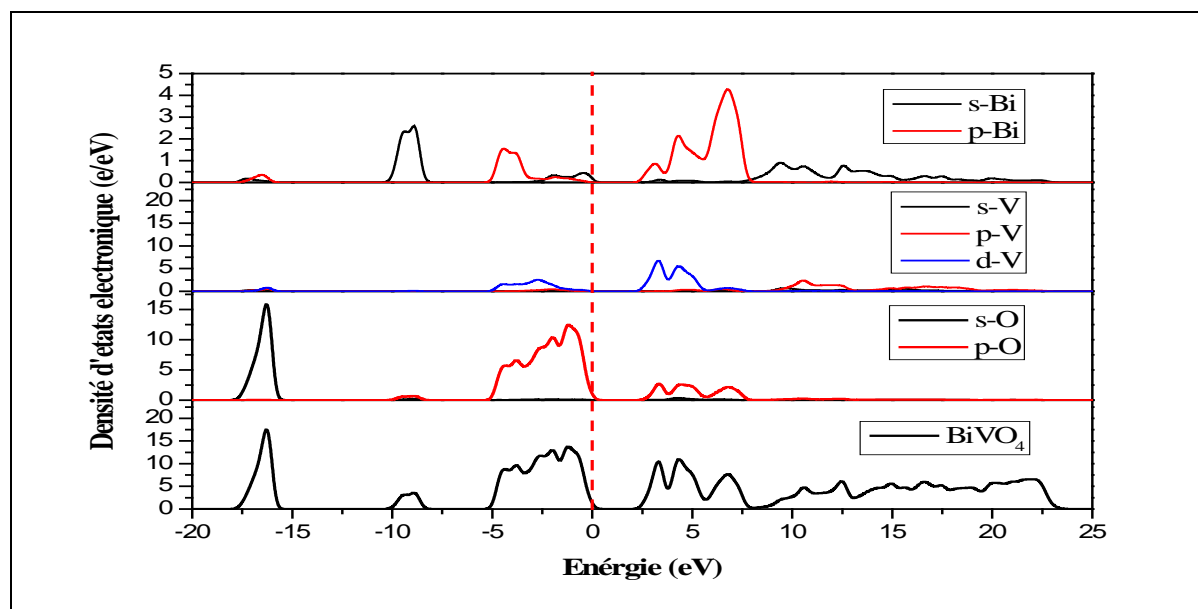


Figure V.8 : Densité d'états électroniques totale et partielle de BiVO_4

En se basant sur les résultats obtenus, nous pouvons analyser le DOS comme suit : La partie inférieure qui se situe autour de l'intervalle [-20 et -15 eV], l'énergie intermédiaire dans cette gamme est dominé par l'orbitals des atomes O comme toutes composés métal-oxygène pour les trois matériaux YVO_4 et $BiVO_4$.

Pour le YVO_4 La partie supérieur des bandes de valences se situe dans les domaines [-4,5 et 0 eV] cette intervalle est composé de l'orbital 5d des atomes de V, l'orbital 4d des atomes de Y et par l'orbital 2p des atomes de l'oxygène O pour cette distribution transversal montre qu'il ya un simple caractère dû à la liaison ionique des interactions entre les atomes de V et les atomes d'O.

Pour le $BiVO_4$ Pour la partie inférieure autour de -10 eV est dominé par l'orbital 2s de l'atome Bi et 2p de l'atome de O. La partie supérieur des bandes de valences se situe dans les domaines [-5,5 et 0 eV] cette intervalle est composé de l'orbital 3d des atomes de V, de l'orbital 6p et 6s des atomes de Bi et par l'orbital 2p des atomes de l'oxygène O cette distribution transversal montre qu'il ya un simple caractère dû à la liaison ionique des interactions entre les atomes de V et les atomes d'O. On observe également que la bande de conduction est principalement dérivée des états 3d de l'atome de V avec hybridation p-d parmi les états 3d de l'atome de V, 2p de l'atome de O et 6p de l'atome de Bi.

V.6 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un solide sont importantes car elles sont liées à diverses propriétés fondamentales à l'état solide telles que les potentiels interatomiques, l'équation d'état et les spectres de phonons. Les propriétés élastiques sont également liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, à la dilatation thermique, à la température de Debye, au point de fusion et au paramètre de Gruneisen. Ainsi, il est important de calculer les constantes élastiques des solides.

La compréhension fondamentale des conditions de stabilité mécanique des structures cristallines non stressées remonte à l'œuvre séminale de Max Born et des co-auteurs dans les années 1940 [31] et a été consolidée dans son livre de 1954 [32]. Ce manuel et d'autres plus récents [33-34] énoncent habituellement les exigences génériques pour la stabilité élastique des réseaux cristallins, et donnent des équivalents simplifiés des conditions génériques pour certaines classes de cristaux de haute symétrie. En particulier,

dans le cas des cristaux tétragonal, les conditions de stabilité se réduisent sous la forme suivante [35] :

$$C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}); C_{44} > 0 ; \text{ and } 2C_{16}^2 < C_{66}(C_{11} - C_{12}).$$

Les résultats de calculs des modules d'élasticités de AVO_4 (A= Y, Bi) sont présentés dans le tableau V.10..

Tableau V.10 Propriétés élastiques de AVO_4 (A=Y, Bi) en GPa .

AVO4		YVO ₄		BiVO ₄	
<i>Les paramètres</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>autre calculs</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>autre calculs [16]</i>	
		[15]			
C11	241.41	216.1	190.50	182.58	
C33	289.91	284.8	279.65	253.62	
C12	37.65	44.3	40.31	37.22	
C13	82.58	78.8	83.88	79.78	
C44	41.43	45.5	40.30	39.99	
C66	14.45	21.9	10.04	17.16	

*** Les critères de stabilité mécanique pour le YVO₄ :**

$$C_{11} = (241.41) > C_{12} = (37.65), 2C_{13}^2 = (6819.45) < C_{33}(C_{11} + C_{12}) = (80902,28) > 0, C_{44} = (41.43) > 0 \text{ and } 2C_{16}^2 = (0) < C_{66}(C_{11} - C_{12}).$$

*** Les critères de stabilité mécanique pour le BiVO₄ :**

$$C_{11} = (190.50) > C_{12} = (40.31), 2C_{13}^2 = (14071,70) < C_{33}(C_{11} + C_{12}) = (64546,0165) > 0, C_{44} = (40.30) > 0 \text{ and } 2C_{16}^2 = (0) < C_{66}(C_{11} - C_{12}).$$

D'après ces critères de stabilité mécanique calculés pour les deux matériaux on conclue que AVO_4 (A=Y, Bi) sont mécaniquement stable.

Nous remarquons dans le tableau V.10 que les constantes élastiques calculées pour les deux matériaux sont en bon accord avec les résultats théoriques, On peut voir aussi que $C_{11} < C_{33}$ pour les deux matériaux, ce qui indique que la force de liaison le long de l'axe c est plus grande que celle le long de l'axe a, et $C_{44} > C_{66}$, qui indique que les cisaillements au plans {100} sont plus dure que les cisaillements au plans {001} pour les deux matériaux.

On peut noter aussi que les paramètres élastiques des orthovanadates sont plus importants que celui des monomolybdates et des monotungstaes (le double).

En appliquant les constantes élastiques obtenues, on peut calculer le module de compressibilité B et le module de cisaillement G selon le schéma moyen de Voigt-Reuss-Hill (VRH).

Le tableau V.11 résume les résultats obtenus pour le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson pour les deux matériaux AVO_4 ($A= Y$ et Bi).

Tableau V.11 Module de compressibilité, module de cisaillement, module de Young et coefficient de poisson des AVO_4 ($A= Y$ et Bi) en GPa.

matériaux	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	ν	B/G
YVO₄	130.93	127.26	129.09	57.45	35.98	46.72	125.07	0.33	2.76
BiVO₄	112.48	105.45	108.97	47.56	36.30	41.93	111.49	0.33	2.59

On peut noter que le module de compressibilité et de cisaillement de YVO_4 est supérieur à celui de $BiVO_4$, indiquant que YVO_4 est plus fort que $BiVO_4$. Le rapport entre le module compressibilité et le module de cisaillement, B/G , est proposé comme indicateur de la ductilité et de la fragilité, Si $B/G > 1.75$, le matériau se comporte de manière ductile, si $B/G < 1.75$, il se comporte de manière fragile, ce rapport est: 2,76 et 2,59 pour YVO_4 et $BiVO_4$ respectivement, ce qui indique que les deux matériaux sont ductiles.

Le module d'Young E est défini comme le rapport de la contrainte linéaire et de la déformation linéaire, qui indique la rigidité des matériaux. Les valeurs du module de Young calculées démontrent que YVO_4 adopte une rigidité plus élevée que $BiVO_4$.

Pour déterminer l'anisotropie des propriétés mécaniques des deux matériaux, l'indice universel d'anisotropie A^U [36] et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité A_B et en cisaillement A_G introduits par Chung et Buessem [37] sont définis dans les chapitre III et IV.

Pour un cristal isotrope, tous ces indices (A^U , A_B et A_G) sont égaux à zéro, tandis que toute valeur non nulle correspond à l'anisotropie du cristal.

Les figures V.9-V.12 représentent le module de compressibilité on 2D et 3D des AVO_4 .

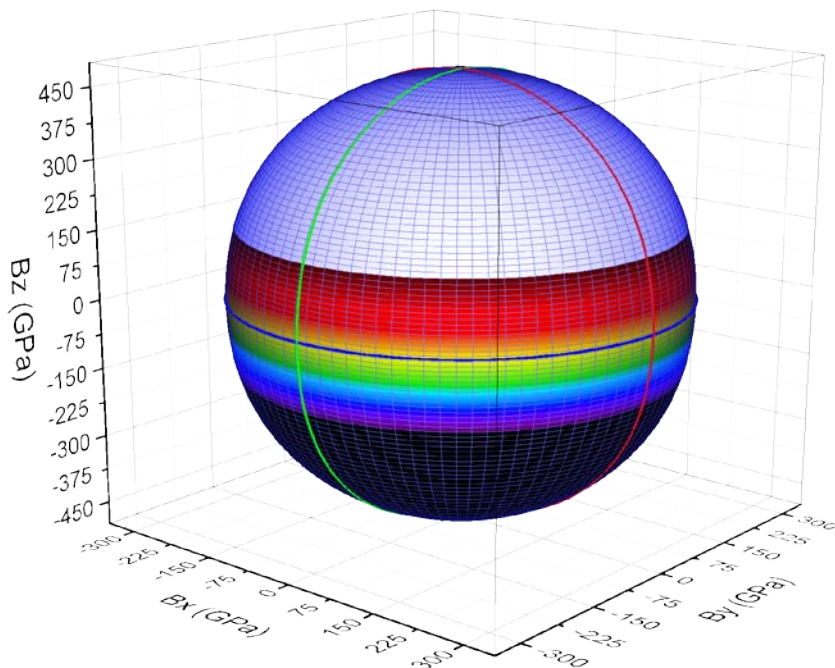


Figure V.10 : Module de compressibilité en 3D de YVO₄

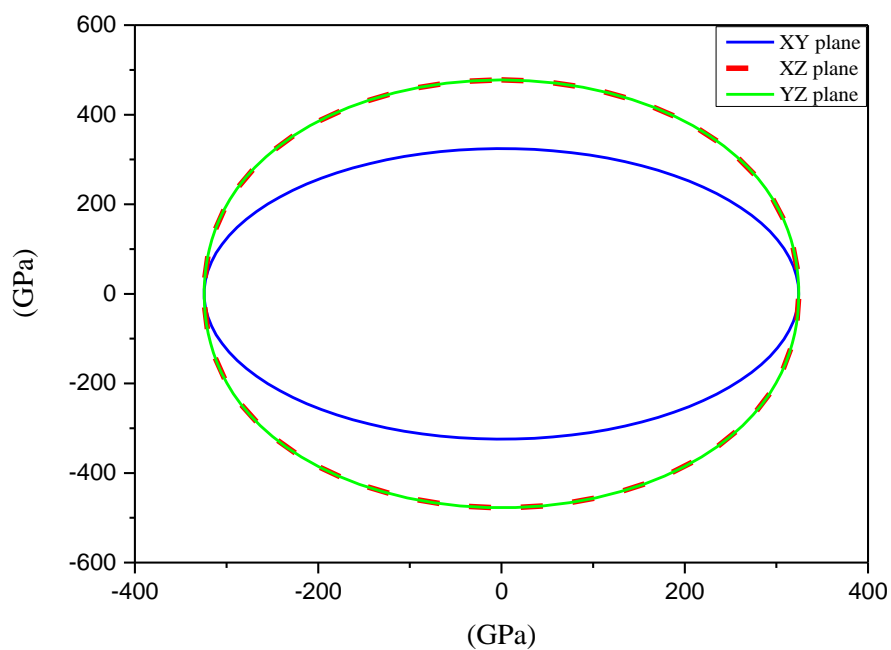


Figure V.9 : Module de compressibilité en 2D de YVO₄

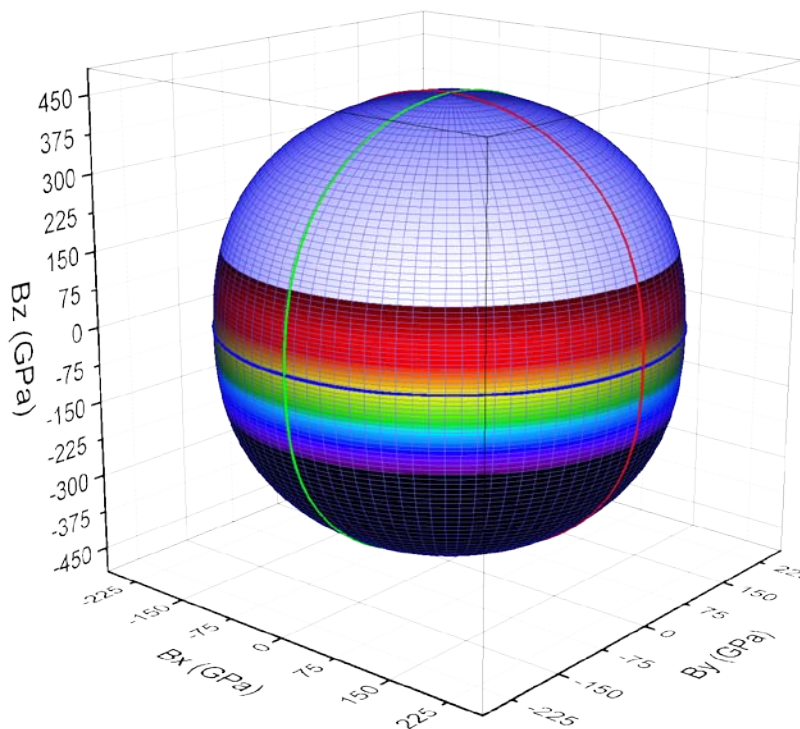


Figure V.12 : Module de compressibilité en 3D de BiVO₄

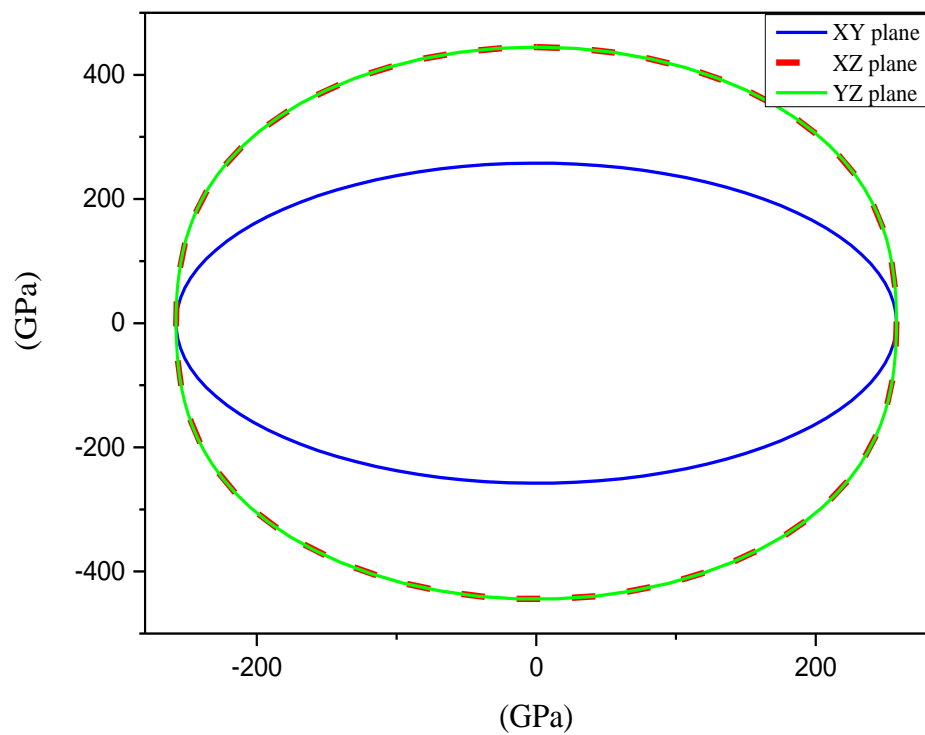


Figure V.11 : Module de compressibilité en 2D de BiVO₄

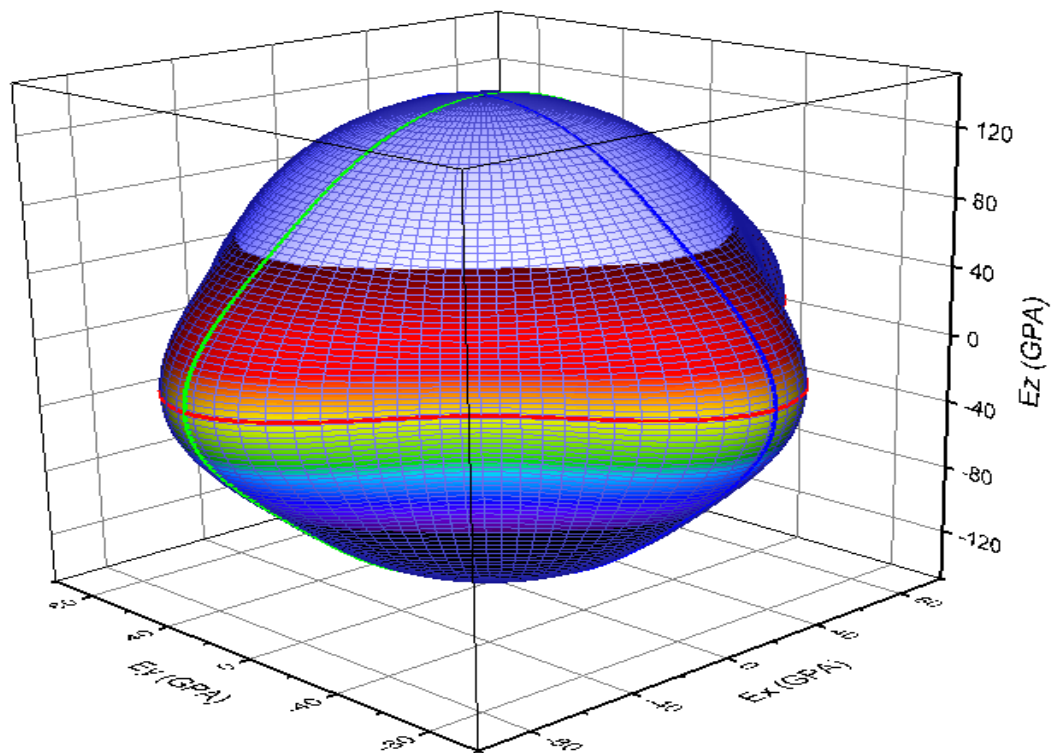


Figure V.14 : Module de Young en 3D de YVO_4

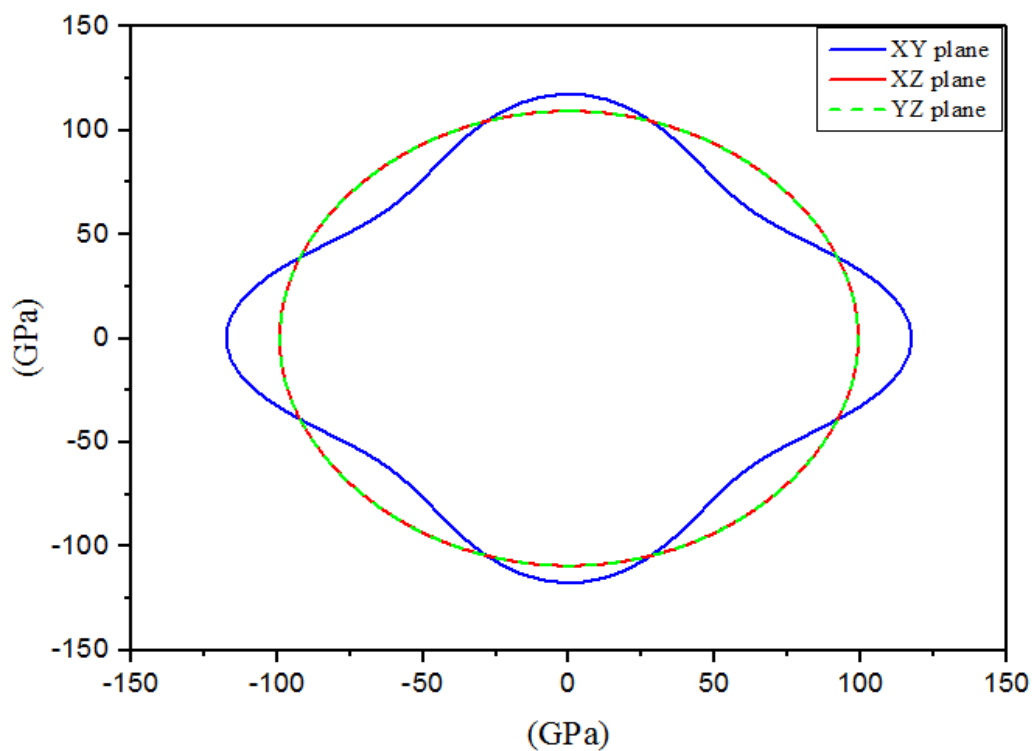


Figure V.13 : Module de Young en 2D de YVO_4 .

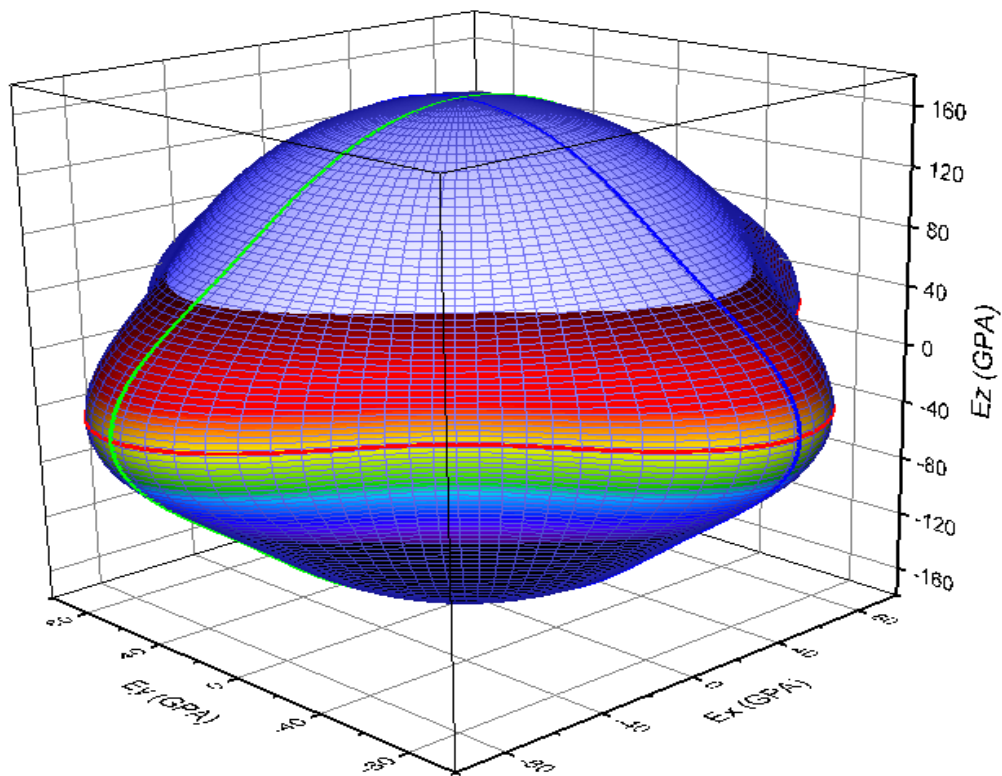


Figure V.16 : Module de Young en 3D de BiVO_4 .

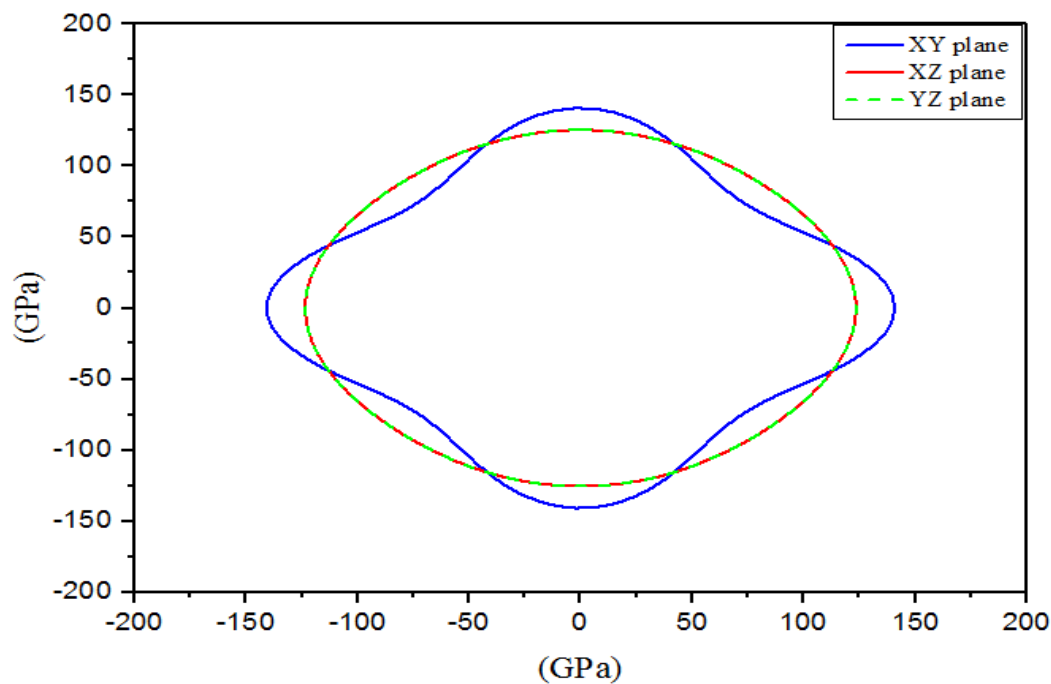


Figure V.15 : Module de Young en 2D de BiVO_4 .

Comme montrent les figures V.14 et V.16, les modules de Young le long des axes X, Y et Z ont une plus grande valeur, et la surface 3D de YVO_4 et $BiVO_4$ s'écartent largement de la forme sphérique, ce qui signifie que YVO_4 et $BiVO_4$ sont fortement anisotrope.

Les projections des surfaces 3D peuvent illustrer l'anisotropie élastique plus directement et révéler l'anisotropie inter-couche, de sorte que la projection pour YVO_4 et $BiVO_4$ sont analysées comme le montre les figures V.13 et V.15 respectivement. La projection pour le cristal anisotrope est circulaire et pour YVO_4 et $BiVO_4$ elles dévient de la forme circulaire de manière significative. Par conséquent, YVO_4 et $BiVO_4$ ont un degré élevé d'anisotropie élastique, ce qui est en accord avec le résultat de l'analyse de l'indice d'anisotropie élastique universelle.

V.7. Propriétés optiques

Les propriétés optiques caractérisent la réponse des matériaux au rayonnement électromagnétique incident. Pour chaque matériau, le rayonnement incident est partiellement transmis, partiellement réfléchi et partiellement absorbé. Les propriétés optiques qui définissent la réponse matérielle au rayonnement incident peuvent être décrites comme la transmissivité, la réflectivité et l'absorptivité.

Chaque matériau solide émet un rayonnement thermique (infrarouge). La capacité relative du matériau à émettre des rayonnements est connue sous le nom d'émissivité (émittance).

L'interaction entre un photon et un électron dans Le système est décrite en termes de perturbations dépendant du temps de l'état électronique fondamental.

Les transitions entre les états occupés et inoccupés sont causées par l'absorption ou l'émission de photons. [38] Les propriétés optiques peuvent être obtenues à partir de la fonction diélectrique complexe, qui est principalement connectée à la structure électronique. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est donnée par [39]:

$$\epsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{\kappa,v,c} \left| \langle \psi_k^c | \hat{u} \cdot \mathbf{r} | \psi_k^v \rangle \right|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E) \quad \text{V.1}$$

Où e est la charge électronique, et ψ_k^c et ψ_k^v sont les fonctions d'onde de la bande de conduction et de la bande de valence en \mathbf{k} , respectivement. La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ Peut être attirée par la relation de Kramers-Kronig.

Les autres constantes optiques telles que le coefficient d'absorption $I(\omega)$, La réflectivité optique $R(\omega)$, Le spectre de perte d'énergie $L(\omega)$ Et l'indice de réfraction $n(\omega)$ Peuvent être calculées à partir de la fonction diélectrique complexe [40].

Dans les figures V.17 et V.18, nous calculons les composantes ordinaire selon (x) et extraordinaires selon (z) de la fonction diélectrique. Les spectres font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes pour les deux matériaux YVO_4 et BiVO_4 le long des deux directions cristallographiques a et c, cette anisotrope va influe sur les autres paramètres optique.

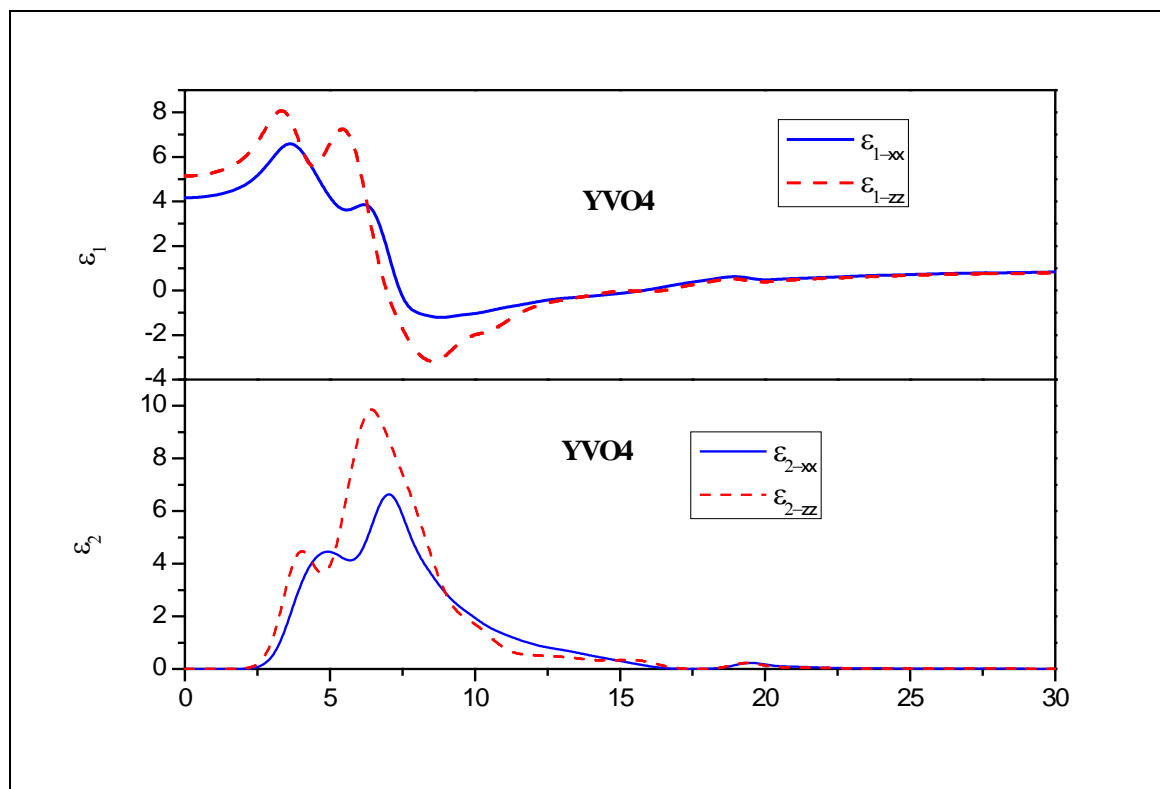


Figure V.17 : Parties réelles ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de YVO_4 selon l'axe x et z

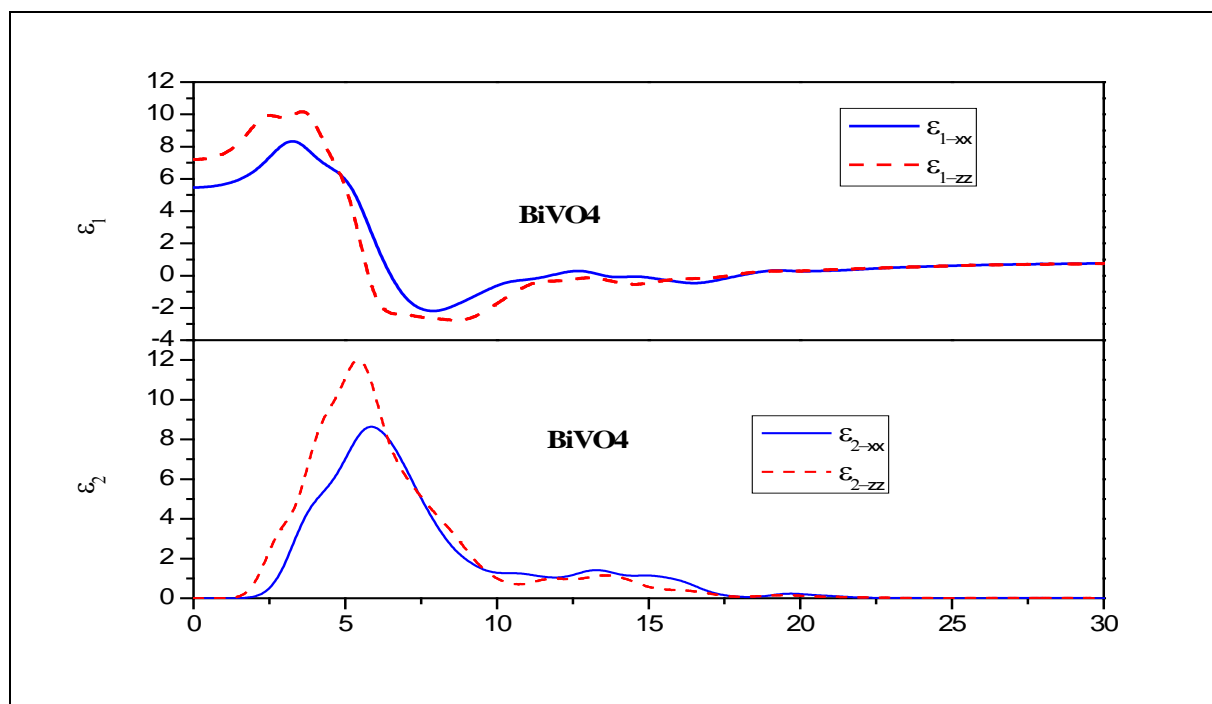


Figure V.18 : Parties réelles ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique de BiVO₄ selon l'axe x et z

Dans la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ Le long de la direction a, il y a trois pics essentiels pour YVO₄ et BiVO₄ situé à 4.78, 7.03 et 19.59 pour YVO₄ et 5,88, 13.19 et 19.62 pour BiVO₄.

L'analyse des résultats de la fonction diélectrique nous permet de calculer l'indice de réfractations et le coefficient d'absorption et tous les paramètres de l'optique linéaire qui sont présentées dans les figures V.19 et V.20 pour YVO₄ et BiVO₄ avec ces paramètres on peut viser les applications à partir du domaine de transparence de chacun des matériaux.

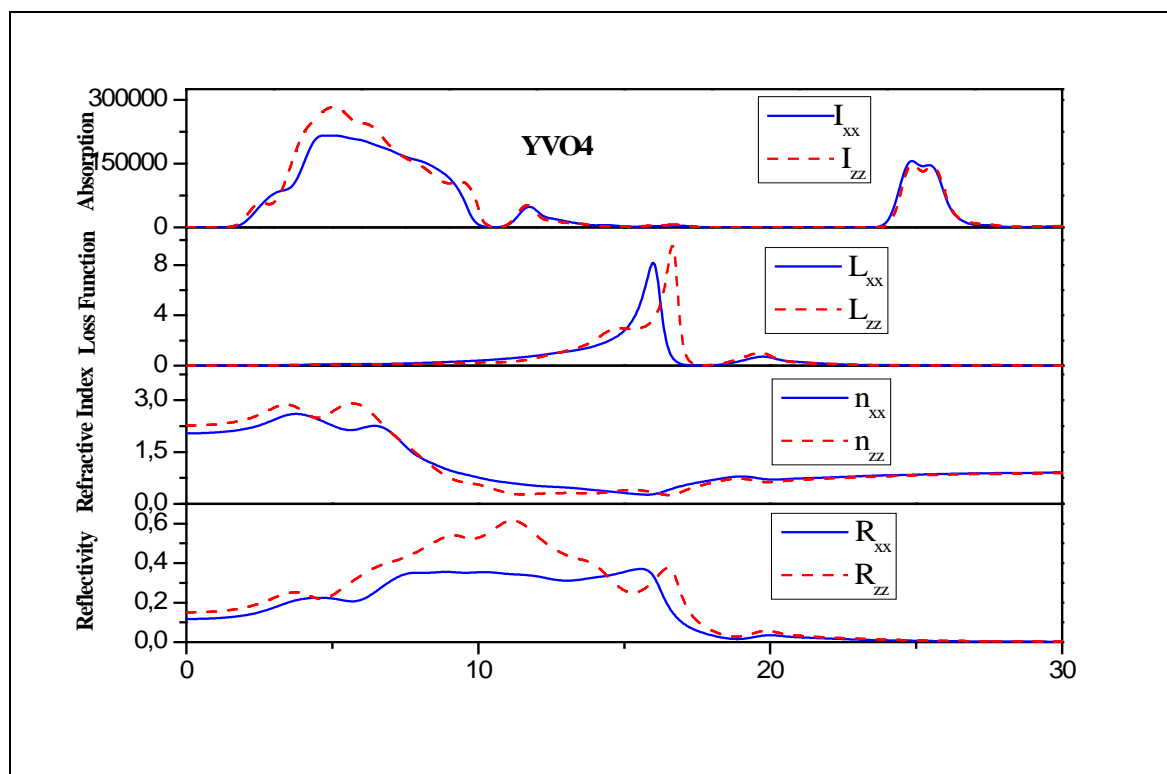


Figure V.19 : Propriétés optiques calculées : coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du YVO_4 .

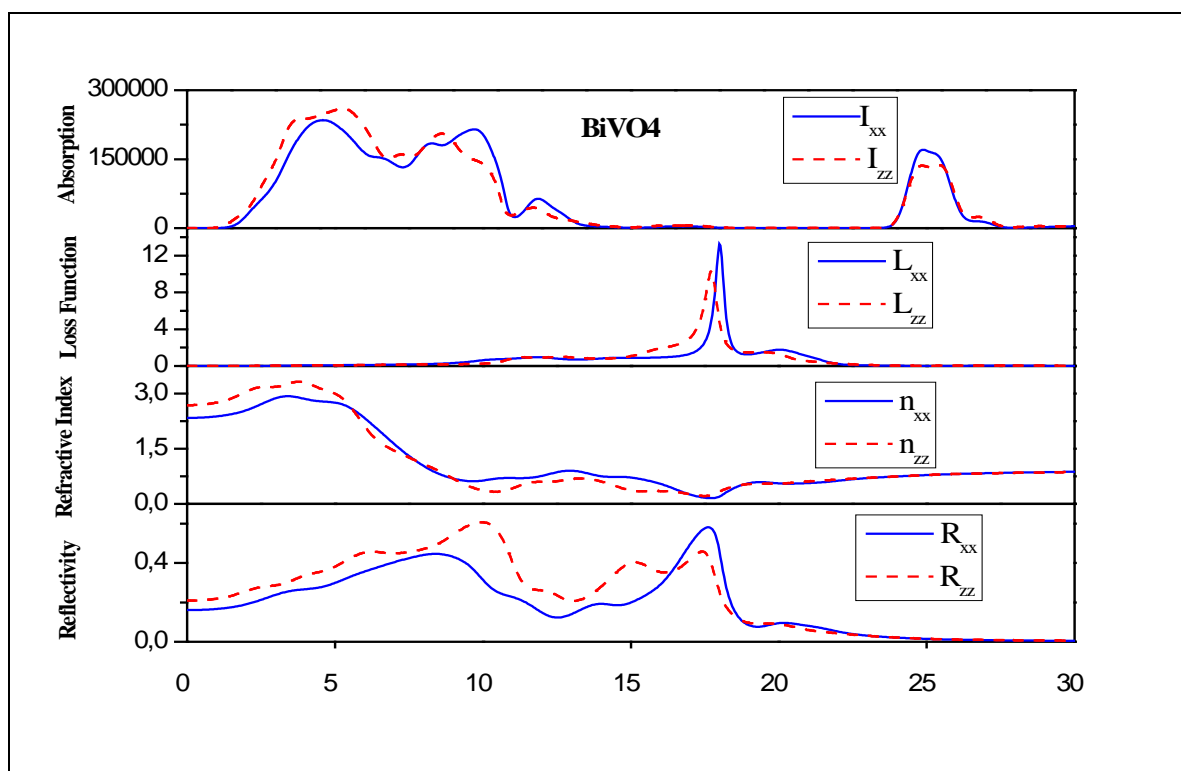


Figure V.20 : Propriétés optiques calculées : coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ du BiVO_4 .

Les spectres font apparaître un comportement anisotrope entre les deux composantes des indices de réfractons $n_x(0)$ et $n_z(0)$ pour les deux matériaux. Pour le YVO_4 l'indice de réfraction atteint une valeur à 0 eV d'environ 2.04 et 2,26 pour $n_x(0)$ et $n_z(0)$, respectivement. En outre, pour le $BiVO_4$ l'indice de réfraction atteint une valeur 2.32 et 2.67 pour $n_x(0)$ et $n_z(0)$, respectivement.

Les courbes des coefficients d'absorption montre que il ya deux région d'absorption pour chaque matériau :

Pour YVO_4 la première région est situé entre 2 eV et 11 eV (625nm-91nm) donc il est absorbent (à partir 2eV la région de l'orange visible jusqu'à 11eV vide UV). Le deuxième entre 23 eV et 27.5 eV (56nm-43.5nm) dans les régions d'absorption extrême d'ultraviolet EUV. Donc le YVO_4 est transparent dans les régions de l'ultraviolet proche UV (Near UV) UV-A et l'infrarouge (1meV-1.58eV), ce qui donne une idée pour les applications de ce matériau.

Pour $BiVO_4$ la première région est situé entre 2 eV et 15 eV (615nm-77nm), donc il est absorbent,(à partir de 2.1eV la moitié de la région orange du visible jusqu'à 16eV Extrême UV) C.-à-d. absorbent dans la plupart de la région visible et ultraviolet. La deuxième région d'absorption est située entre 23 eV et 27 eV (49nm-42nm) dans les régions extrêmes d'ultraviolet EUV. Donc le $BiVO_4$ est transparent dans les régions rouge de visible entre (1.59 eV-1.98 eV) et l'infrarouge entre (1meV-1.58eV).

V.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des AVO_4 (A=Y, Bi) basé sur la DFT et la méthode du pseudopotentiel à ondes planes

Nos valeurs calculées des paramètres de maille pour les AVO_4 avec la méthode GGA-PBE ont un bon accord avec les données expérimentales ;

la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOSs) et partielles (PDOSs) calculés, ont montré que les AVO_4 (A= Y, Bi) sont des semiconducteurs à large gap.

Le calcul des constantes élastique des trois Matériaux AVO_4 (A= Y, Bi) nous a montré que nos matériaux sont mécaniquement stables.

On se base sur les propriétés optique calculé on peut voir une idée sur le domaine d'utilisation des AVO_4 dans les différentes applications optique.

References:

- [1]. A. Rapaport, V. David, M. Bass, C. Deka, and L. A. Boatner, *J. Lumin.* 85(1999)155.
- [2]. A. Rapaport, O. Moteau, M. Bass, L. A. Boatner et al, *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (1999)11.
- [3]. A. Lempicki, E. Berman, A. J. Wojtowicz et al, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 40(1993)384.
- [4]. A. J. Wojtowicz, D. Wisniewski, A. Lempicki et al, Overseas Publishers Association, Amsterdam. (1995).
- [5]. S. W. Allison, L. A. Boatner, and G. T. Gillies, *Appl. Opt.* 34(1995)5624.
- [6]. L. A. Boatner, M. M. Abraham, and B. C. Sales, *Inorg. Chim. Acta* 94(1983)123.
- [7] W. Ryba-Romanowski, *Cryst. Res. Technol.* 38 (2003) 225.
- [8] X. wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, B. Ferrand, *Phys. Rev. B* 70 (2004).
- [9] Kudo A, Omori K and Kato H; *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999)11459.
- [10] Yu J and Kudo A *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006)2163.
- [11] Tokunaga S, Kato H and Kudao A *Chem. Mater.* 13 (2000)4624.
- [12] Zhang L W, Wang Y J, Cheng H Y, Yao W Q and Zhu Y *Adv. Mater.* 21 (2009)1286
- [13] Amano F, Yamakata A, Nogmi K, Osawa M and B Ohtani *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008)17650.
- [14] Long M, Cai W and Kisch H *Chem. Phys. Lett.* 461 (2008)102.
- [15] Ke D N, Peng J Y, Ma L, Cai P and Dai L *Inorg. Chem.* 48 (2009)4685.
- [16] Abraham F, Debreuille-Gresse M F, Mairesse G and Nowogrocki G *Solid State Ionics* 28–30 (1988)529.
- [17] Baker T L, Faber K T and Readey D W *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1991) 1619.
- [18] Stewart J. Clark, I, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard et al, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567–570.
- [19] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, 77(1996)3865-3868.
- [20] Fischer, T. H., & Almlöf, J. *Phys Chem*, 96 (1992) 9768-9774.
- [21] Kudo A, Omori K and Kato H *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999)11459
- [22] Tokunaga S, Kato H and Kudao A *Chem. Mater.* 13 (2000) 4624
- [23] Li G, Zhang D and Yu J *Chem. Mater.* 20(2000) 3983.
- [24] Sayama K, Nomura A, Zou Z, Abe R, Abe Y and Arakawa H *Chem. Commun.* 16 (2003)2908.
- [25] Yin W J, Wei S H, Al-Jassim M M, Turner J and Yan Y *Phys. Rev. B* 83 (2011)155102.
- [26] Kudo A, Ueda K, Kato and Mikami H *Catal. Lett.* 53 (1998)229.

-
- [27] Kothani S, Koshiko M, Kudo A, Tokumura K, Ishigaki Y, Toriba A, Hayakawa K and Nakagaki R Appl. Catal. B 46 (2003)573
- [28] Kothani S, Hiro J, Yamamoto N, Kudo A, Tokumura K and Nakagaki R Catal. Commun. 6 (2005)185
- [29] Zhang X, Ai Z, Jia F, Zhang L, Fan X and Zou Z Mater. Chem. Phys. 103 (2007)162
- [30] Yuan Y, Huang Y, Ma F, Zhang Z, Wei X and Zhu G J. Mater. Sci. 51 (2016)6662.
- [31] M. Born, Math. Proc. Camb. Phil. Soc. 36 (1940)160.
- [32] M. Born and K. Huang, Dynamics Theory of Crystal Lattices (Oxford University Press, 1954).
- [33] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals (Oxford University Press, 1957).
- [34] D. C. Wallace, Thermodynamics of Crystals (Wiley, 1972).
- [35] J. M. Farley, G. A. Saunders, and D. Y. Chung, J. Phys. C 8 (1975) 780. 064109.
- [36] L. Li, W. Wang, H. Liu, *et al.*, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 8460.
- [37] Q. J. Liu, Z. T. Liu, and L. P. Feng, Comp. Mater. Sci. 47 (2010) 1016.
- [38] L. Li, W. Wang, H. Liu, *et al.*, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 8460.
- [39] Q. J. Liu, Z. T. Liu, and L. P. Feng, Comp. Mater. Sci. 47 (2010) 1016.
- [40] S. Saha and T. P. Sinha, Phys. Rev. B 62 (2000) 8828.

CHAPITRE VI
Prédiction de structure des molybdates
et des tungstates de vanadium

VI.1 Introduction

La stabilité des molybdates et des tungstates de vanadium gazeux a été confirmée par spectrométrie de masse à haute température. Un certain nombre de réactions en phase gazeuse impliquant des sels contenant du vanadium ont été étudiées. Sur la base des constantes d'équilibre, les enthalpies de formation standard du VMoO_4 gazeux (-676 ± 27 kJ/mol) et VWO_4 (-706 ± 23 kJ/mol) à 298 K étaient déterminés [1].

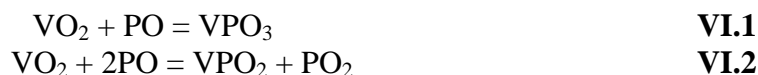
Une étude théorique de ces sels révèle la structure avec la liaison bidentée du cation vanadium à la partie anionique pour être l'isomère le plus bas, avec un état de spin quadruplé pour les molécules VMoO_4 et VWO_4 [1].

VI.2 Chimie des vanadiums VMoO_2 et VWO_3

Les composés de vanadium sont bien connus pour avoir une grande importance [1]. Par conséquent, les données sur leur comportement en phase gazeuse pourraient être utiles pour prédire la stabilité des matériaux contenant du vanadium à température élevée.

L'existence d'un certain nombre de sels gazeux formés par les oxydes de vanadium (V_2O_3) était connue avant notre étude. D'une part, il existe un certain nombre d'études concernant différents vanadates gazeux: l'étude des propriétés thermodynamiques des vanadates de métaux alcalins a été décrite [2-7], les vanadates alcalino-terreux ont été étudiés [8-10], et les propriétés thermodynamiques du plomb gazeux et des vanadates d'euporium ont été déterminées [11-13].

D'autre part, le V_2O_3 joue le rôle de formateur de cations et il se forme des sels de vanadium. Les recherches fiaient [14] décrit les molybdates de vanadium VMO_2 et VMO_3 ($M = \text{Mo}, \text{W}$). Les constantes d'équilibre des réactions en phase gazeuse (1) et (2) ont été obtenues, tandis que les enthalpies de formation standard de VPO_2 et VPO_3 ont été calculées respectivement à -273 ± 17 et -615 ± 16 kJ / mol, à 298 K



Bennet et al [15] ont déterminé la composition de la vapeur sur un mélange $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{WO}_3$ dans la gamme de température 1255-1465 K et ont trouvé beaucoup d'associés gazeux (VW_2O_8 , VW_3O_{11} , VW_4O_{14} , $\text{V}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{V}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$, V_3WO_{10} , $\text{V}_3\text{W}_2\text{O}_{13}$ et $\text{V}_4\text{W}_2\text{O}_{16}$).

Les propriétés thermodynamiques et les structures associés mentionnés n'ont pas été déterminées. En attendant, des substances similaires contenant du molybdène n'ont pas été étudiées, à notre connaissance.

Compte tenu de ce qui précède, l'objectif principal de la présente étude est de faire une prédiction de l'existence des molybdate et des tungstates de vanadium VMoO_4 et VWO_4 à l'état solide.

VI.3 Molybdates et les tungstates de vanadium VMoO_4 et VWO_4

Afin de synthétiser le molybdate gazeux VMoO_4 et VWO_4 , les tungstates VWO_3 , V_2O_3 a été évaporé à partir de cellules d'épanchement de molybdène et de tungstène, respectivement. Alors que le V_2O_3 s'évaporait de la cellule de molybdène, la concentration d'oxyde de molybdène gazeux était trop faible; par conséquent, le molybdate de vanadium n'a pas pu être détecté.

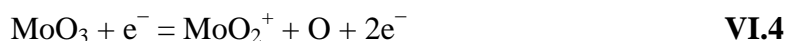
Par conséquent, le dioxyde de silicium (SiO_2) a été ajouté à la cellule, et son interaction avec le matériau cellulaire a entraîné une augmentation de la quantité d'oxyde de molybdène gazeux. L'interaction entre les oxydes de silicium et de vanadium peut entraîner la formation de certains composés dans la phase condensée.

Les ions VO^+ , VO_2^+ , XO_2^+ , XO_3^+ et VXO_4^+ ($X = \text{Mo}, \text{W}$) ont été détectés dans les spectres de masse de vapeur dans la gamme de température 1900-2100 K. Pour $X = \text{Mo}$, un ion SiO^+ a également été observé. Les intensités relatives des courants ioniques varient en fonction de la température. Afin de déterminer la composition de vapeur, les énergies d'apparition des ions ont été mesurées en utilisant la méthode du courant de fuite avec de l'or comme norme énergétique dont l'énergie d'ionisation est connue pour être 9.2 eV [16]. Les énergies d'apparence obtenues étaient (± 0.3 eV) comme suit: 6,5 (VO^+), 10,5 (VO_2^+), 9,5 (MoO_2^+), 12,1 (MoO_3^+), 10,0 (WO_2^+), 11,6 (WO_3^+), 11,0 (VMoO_4^+) et 10,5 (VWO_4^+).

La comparaison de ces valeurs avec les données des énergies d'ionisation des oxydes [13, 16, 17] des molybdates et tungstates de chrome [18] a permis de conclure que la vapeur sur les systèmes $\text{V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Mo}$ et $\text{V}_2\text{O}_3\text{-W}$ est constituée d'oxydes de vanadium et de molybdène (tungstène) VO , VO_2 , MO_2 et MO_3 , avec le molybdate ou tungstate de vanadium VMO_4 ($M=\text{Mo}, \text{W}$).

Lors de la détermination des précurseurs moléculaires, ils ne sont pas limités à la mesure des potentiels d'apparence de tous les ions d'un spectre de masse mais ils ont également utilisé des méthodes complémentaires d'identification. En particulier, pour tous les ions du spectre de masse, ils ont analysé les formes des courbes d'efficacité d'ionisation afin de déterminer s'il y avait des points d'inflexion indiquant l'existence de deux ou plusieurs précurseurs d'un ion.

Pas une seule courbe d'ionisation n'a démontré cette singularité. De telles courbes caractéristiques des courbes d'efficacité d'ionisation peuvent être trouvées lorsque la teneur relative de l'ion moléculaire ou fragmentaire n'est pas inférieure à 20%. De plus, ils ont abaissé la tension d'ionisation de 25 V à ses valeurs seuils, puis mesuré les rapports des courants ioniques VO^+ / VO_2^+ , MoO_2^+ / MoO_3^+ et WO_2^+ / WO_3^+ . Chaque fois que la tension d'ionisation tombe à 15 V et diminue, les valeurs de ces rapports augmentent. Au contraire, les processus d'ionisation dissociative des molécules VO_2 , MoO_3 et WO_3 se déroulent selon les schémas respectifs suivants:



Ces rapports ont dû diminuer car les potentiels d'apparition des ions fragments dans ce cas sont supérieurs de 4 à 5 eV à ceux des ions moléculaires de la même masse. Selon les estimations, les erreurs des mesures de courant ionique causées par un compte-rendu inadéquat des processus d'ionisation dissociative des molécules présentes dans la vapeur ne dépassent pas 20% et peuvent entraîner une erreur de 2-3 kJ lorsque l'enthalpie des réactions est calculée.

VI.4 Détail de calcul des VMO_4 (M= Mo, W)

Afin de calculer les enthalpies de formation ainsi que l'énergie de cohésion des AMO_4 nous présentons dans le tableau VI.1 les différents paramètres de maille et les différentes structures (groupe d'espace) des AMO_4 pour pouvoir prédire la structure cristalline des AMO_4 .

Tableau VI.1 Systèmes cristallins et paramètres de maille des VMO_4 (M=W et Mo)

Tungstates	système cristallin	Paramètre de maille			
		a (Å)	b (Å)	c(Å)	β (°)
VWO_4 (FeWO ₄)	Monoclinique	4.7530	5.7200	4.968	90.17
VWO_4 (PbWO ₄)	Tétragonal	5.43241	5.43241	12.04817	/
VWO_4 (MnWO ₄)	Monoclinique	4.762	5.660	4.9507	91.77
VWO_4 (NiWO ₄)	Monoclinique	4.696	5.683	4.945	90,83
Molybdates	système cristallin	Paramètre de maille			
		a (Å)	b (Å)	c(Å)	β (°)
$VMoO_4$ (PbMoO ₄)	Tétragonal	5.434	5.434	12.107	/
$VMoO_4$ (CoMoO ₄)	Monoclinique	4.6598	5.6862	4.9159	90.521

Nous remarquons que les VMO_4 (M= W, Mo) se cristallisent dans deux systèmes cristallin monoclinique et tétragonal avec des paramètres de maille différentes qui dépend de la formule chimique lors de la formation.

Tableau VI.2 Groupes d'espaces et énergies par formule chimique des VMO_4 calculée

Tungstates	Groupe d'espace	Energie (eV)	Z (nombre de multiplicité)	Energie par formule chimique (maille) (eV)
VWO_4 (FeWO ₄)	P2/n	-11321,24546	2	-5660,622728
VWO_4 (PbWO ₄)	I41/a	-11414,01709	4	-5707,008543
VWO_4 (MnWO ₄)	P2/c	-11320,28325	2	-5660,141624
VWO_4 (NiWO ₄)	P 1 2/c 1	-11321,39172	2	-5660,695862
Molybdates	Groupe d'espace	Energie (eV)	Z (nombre de multiplicité)	Energie par formule chimique (maille) (eV)
$VMoO_4$ (PbMoO ₄)	<u>I 41/a :2</u>	-14519,16647	4	-3629,791616
$VMoO_4$ (CoMoO ₄)	<u>P 1 2/c 1</u>	-11026,68371	3	-3675,561238

A partir de l'énergie par formule chimique calculé pour chaque système cristallin des VMO_4 nous pouvons calculés les énergies de cohésion et celle de formation (tableau VI.3 et VI.4)

VI.5 Energie de cohésion

Les solides sont des structures stables, et il existe donc des interactions qui maintiennent des atomes dans un cristal. Par exemple, un cristal de chlorure de sodium est plus stable qu'une collection d'atomes de Na et Cl libres. Ceci implique que les atomes de Na et de Cl s'attirent mutuellement, c'est-à-dire qu'il existe une force interatomique attractive, qui maintient les atomes ensemble. Cela implique également que l'énergie du cristal est inférieure à l'énergie des atomes libres. La quantité d'énergie nécessaire pour séparer le cristal en un ensemble d'atomes libres s'appelle l'énergie cohésive du cristal.

$$\text{Energie cohésive} = \text{énergie des atomes libres} - \text{énergie cristalline}$$

La grandeur de l'énergie de cohésion varie pour des différents solides de 1 à 10 eV / atome, à l'exception des gaz inertes dans lesquels l'énergie de cohésion est de l'ordre de 0,1 eV / atome [19].

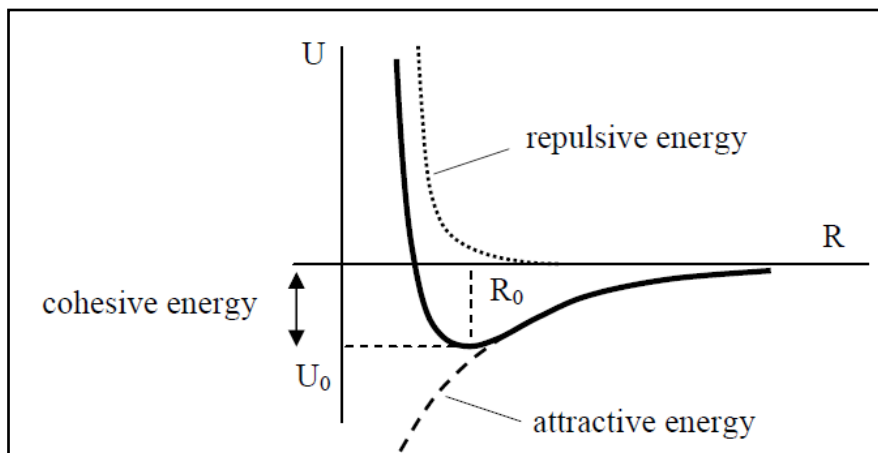


Figure VI.1 Courbe typique pour l'énergie potentielle (énergie de liaison) représentant l'interaction entre deux atomes

Il a un minimum à une certaine distance $R = R_0$. Pour $R > R_0$ le potentiel augmente graduellement, approchant du 0 comme $R \rightarrow \infty$, alors que pour $R < R_0$ le potentiel augmente très rapidement, tendant vers l'infini à $R = 0$. Puisque le système tend à avoir l'énergie la plus faible possible, il est le plus stable à $R = R_0$, qui est la distance interatomique d'équilibre. L'énergie correspondante U_0 est l'énergie de cohésion.

VI.5.1 Calcul des énergies de cohésion des VMO_4 (M= Mo, W)

Energie de cohésion est donnée par la formule suivante :

Energie de cohésion = \sum Energie de chaque atome (isolée) - Energie par formule chimique VMO_4 (maille)

Tableau VI.3 Energie de cohésion des VMO_4 des différentes structures (groupe d'espace)

Atome	Energie par maille (atome isolée) (eV)	Tungstates	Energie par formule chimique (maille) (eV)	Energie de cohésion (eV)
O	-429,689935	VWO ₄ (FeWO ₄)	-5660,622728	-51,16158205
W	-1922,53607			
V	-1968,16534			
O	-429,689935	VWO ₄ (PbWO ₄)	-5707,008543	-97,54739709
W	-1922,53607			
V	-1968,16534			
O	-429,689935	VWO ₄ (MnWO ₄)	-5660,141624	-50,68047785
W	-1922,53607			
V	-1968,16534			
O	-429,689935	VWO ₄ (NiWO ₄)	-5660,695862	-51,23471599
W	-1922,53607			
V	-1968,16534			
Atome	Energie par maille (atome isolée) (eV)	Molybdates	Energie par formule chimique (maille) (eV)	Energie de cohésion (eV)
O	-429,689935	VMoO ₄ (PbMoO ₄)	-3629,791616	-96,52749815
Mo	-1936,642526			
V	-1968,16534			
O	-429,689935	VMoO ₄ (CoMoO ₄)	-3675,561238	-39,77425011
Mo	-1936,642526			
V	-1968,16534			

On analyse le tableau VI.3 nous remarquons que la structure VWO_4 ($PbWO_4$) et $VMoO_4$ ($PbMoO_4$) qui se cristallisent dans le groupe d'espace $I4_1/a$ et $I4_1/a :2$ respectivement ont les faible énergie de cohésion Puisque le système tend à avoir l'énergie la plus faible possible, donc les structures VWO_4 ($PbWO_4$) et $VMoO_4$ ($PbMoO_4$) sont les plus stable.

VI.6 Enthalpies de formation

Selon Hess, Si une réaction peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations-bilans de réactions, l'enthalpie standard de cette réaction à une température T s'obtient à partir des enthalpies standard des différentes réactions à la même température par une combinai son linéaire faisant intervenir les mêmes coefficients.

VI.6.1 Calcul des enthalpies de formation des VMO_4 (M= Mo, W)

Les équations VI.6 et VI.7 nous informent sur l'équation de formation de chaque matériau des VMO_4 (M= Mo et W)



D'après ces équations VI.6 et VI.7 nous pouvons procédés au calcul de Energie de formation (tableau VI.4 et VI.5) qui est donnée par :

Energie de formation = Energie par formule chimique VMO_4 (maille) - \sum Energie par maille ($VO + MO_3$ ou $VO_2 + MO_2$)

Tableau VI.4 Enthalpie de formation des VWO_4 des différentes structures (groupe d'espace)

Molécule	Energie par maille(eV)	Tungstates	Energie par formule chimique (maille) (eV)	Enthalpie de formation (eV)
VO	-603,379196	$VWO_4(FeWO_4)$	-5660,622728	-187,2760216
WO ₃	-4869,96751			
VO ₂	-5705,62397			2853,9617
WO ₂	-2808,96046			

Molécule	Energie par maille(eV)	Tungstates	Energie par formule chimique (maille) (eV)	Enthalpie de formation (eV)
VO	-603,379196	VWO ₄ (PbWO ₄)	-5707,008543	-233,6618367
WO ₃	-4869,96751			2807,5759
VO ₂	-5705,62397			
WO ₂	-2808,96046			
VO	-603,379196	VWO ₄ (MnWO ₄)	-5660,141624	-186,7949174
WO ₃	-4869,96751			2854,4428
VO ₂	-5705,62397			
WO ₂	-2808,96046			
VO	-603,379196	VWO ₄ (NiWO ₄)	-5660,695862	-187,3491556
WO ₃	-4869,96751			2853,8886
VO ₂	-5705,62397			
WO ₂	-2808,96046			

Tableau VI.5 Enthalpie de formation des VMO₄ des différentes structures (groupe d'espace)

Molécule	Energie par maille (eV)	Molybdates	Energie par formule chimique (maille) (eV)	Enthalpie de formation (eV)
VO	-603,379196	VMO ₄ (PbMoO ₄)	-3629,791616	-222,2523332
MoO ₃	-3248,66475			4887,7295
VO ₂	-5705,62397			
MoO ₂	-2811,89714			
VO	-603,379196	VMO ₄ (CoMoO ₄)	-3675,561238	-176,482712
MoO ₃	-3248,66475			4841,9599
VO ₂	-5705,62397			
MoO ₂	-2811,89714			

On analyse les résultats des tableaux VI.4 et VI.5 on trouve que toujours la structure VWO₄ (PbWO₄) et VMO₄(PbMoO₄) qui se cristallisent dans le groupe d'espace I4₁/a et

$I4_1/a:2$ respectivement ont les faibles enthalpies de formations (-) ce qui nous permet de prédire que les VMO_4 ($M= Mo$ et V) peuvent se cristalliser dans cette structure (tétraédrique et groupe d'espace $I4_1/a:2$ pour le $VMoO_4$ et $I4_1/a$ pour VWO_4).

VI.7 Conclusion

Au cours du présent chapitre, nous avons calculé l'énergie de cohésion ainsi que les enthalpies de formations des différentes structures VMO_4 pour pouvoir prédire la structure la plus proche dans laquelle les VMO_4 ($M= Mo$ et V) peuvent se cristalliser avec la plus faible énergie de formation afin de trouver des applications des VMO_4 ($M= Mo$ et V) à l'état solide.

Nous avons à chaque fois remplacé l'atome du métal A dans la structure AMO_4 ($M= Mo, W$ et $A= Fe, Pb, Mn, Ni, Co ..$) par l'atome du vanadium V afin d'essayer toutes les structures possibles dans lesquelles les molybdates de vanadium et de tungstates peuvent se cristalliser. Les résultats obtenus des calculs nous ont permis de prédire la structure la plus proche qui est celle de la plus petite énergie de cohésion et de formation (la structure tétraédrique avec le groupe d'espace $I4_1/a:2$ pour le $VMoO_4$ et $I4_1/a$ pour VWO_4).

Références :

- [1] Fotiev, A. A.; Slobodin, B. V.; Khodos, et all, *struktura, svoistva*; Nauka: Moscow, (1988) 272.
- [2] Balducci, G.; Bardi, L.; Gigli, G.; Guido, M.; Nunziante, C. S.; Ramondo, F. *High Temp. - High Pressures* , 20(1988) 141.
- [3] Balducci, G.; De Maria, G.; Gigli, G.; Guido, M. *High Temp. Sci.* 28 (1988) 153.
- [4] Semenov, G. A.; Kozyukova, N. V.; Slobodin, B. V. *Nauka: Leningrad, USSR*, (1988) 112.
- [5] Semenov, G. A.; Kozyukova, N. V.; Slobodin, B. V. *Nauka: Apatity, USSR*, (1988) 29.
- [6] Semenov, G. A.; Kozyukova, N. V.; Slobodin, B. V.; Ushakov, V. M. *Finland*, 43 (1997) 234.
- [7] Farber, M.; Srivastava, R. D. *Combust. Flame* 20(1973) 43.
- [8] Semenov, G. A.; Kozyukova, N. V.; Slobodin, B. V. *Nauka: Sverdlovsk, USSR*, 3 (1986) 209.
- [9] Semenov, G. A.; Lopatin, S. I.; Romanova, O. V.; Kozyukova, N. V. *Nauka: Sumy, USSR*, 7 (1986) 7.
- [10] Semenov, G. A.; Lopatin, S. I.; Kozyukova, N. V.; Kuligina, L. A. *High Temp. - High Pressures* 20(1988) 637.
- [11] Semenov, G. A.; Prokof'eva, T. M.; Slobodin, B. V. *University Press: University Park Pennsylvania, PA*, (1997)702.
- [12] Lopatin, S. I.; Mittova, I. Ya.; Gerasimov, et all; Skorokhodova, S. M. *Russ. J. Inorg. Chem.* 51(2006) 1749.
- [13] Balducci, G.; Gigli, G.; Guido, M. *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 5623.
- [14] Shugurov, S. M.; Lopatin, S. I. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25 (2011) 3464.
- [15] Bennet, S. L.; Lin, S. S.; Gilles, P. W. *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 266.
- [16] Gurvich, L. V., et al editor, *Nauka, Moscow*, (1974) 351.
- [17] Dyke, J. M.; Gravenor, B. W. J.; Hastings, M. P.; Morris, A. J. *Phys. Chem.* 89(1985) 4613.
- [18] Lopatin, S. I.; Shugurov, S. M.; Semenov, G. A. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18 (2004) 112.
- [19] Kittel, C., McEuen, P., & McEuen, *New York: Wiley*. 8 (1996)323-324.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et Perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons essayé de comprendre les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés polyoxométallates de type ABO_4 ($B = Mo, W, V$ et A métal) et faire une prédiction de structure des VMO_4 ($M = Mo$ et W) à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels à ondes planes comme sont implémentées dans le code CASTEP. Les matériaux choisis pour cette étude sont les Monomolybdates $AMoO_4$, les Monotungstates AWO_4 et les Orthovanadates AVO_4 , vue leurs propriétés remarquables, notamment leur importante stabilité thermique, mécanique, optique. Les molybdates et les tungstates de vanadium VMO_4 à l'état gazeux sont choisis au titre de prédiction de structure à l'état solide.

Avons de passer aux calculs une étude bibliographique des polyoxométallates ayant la formule ABO_4 est très importante tout en parlons de la chimie des tungstates, molybdates et les orthovanadates pour mieux comprendre leurs structures cristalline et ses températures et énergies de formation, nous avons aussi montré l'intérêt des ABO_4 et leurs domaines d'application. Pour justifier les valeurs de différentes propriétés obtenues nous avons détaillé le cadre théorique avec lequel nous avons effectué le calcul des différentes propriétés étudiés dans la partie résultats et discussion.

Les résultats obtenues pour les matériaux étudiés révèle que le $CaMoO_4$ et le $SrMoO_4$ possède un gap directe de 3.36eV et 3.69eV respectivement, pour le $PbMoO_4$ il appartient aux semi-conducteurs à gap indirecte avec une valeur de 2.86 eV, le calcul des propriétés mécanique des trois matériaux $CaMoO_4$, $SrMoO_4$ et $PbMoO_4$ montre que ces matériaux possèdent de bonnes propriétés mécaniques et les conditions de stabilité mécanique sont satisfaisantes. Les différentes propriétés optiques calculés (coefficient d'absorption $I(\omega)$, spectre de perte d'énergie $L(\omega)$, indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$) nous a permet d'avoir une idée sur les applications de ces matériaux. Pour les monotungstates AWO_4 ($A = Sr, Ca, Ba$), nous avons confirmé que les maximums de la bande de valence (VBM) et le minimum la bande de conduction (CBM) pour $SrWO_4$, $CaWO_4$ et $BaWO_4$ est situé au point Gamma (Γ), ce qui entraîne à dire qu'il appartienne aux semi-conducteurs à gap direct, évaluant ainsi leur E_g calculé par l'approche de la GGA-PBE par 4.410, 4.084 et 4.683 eV pour le $SrWO_4$, $CaWO_4$ et $BaWO_4$, respectivement. Le calcul des propriétés élastiques dévoilent que les trois matériaux $SrWO_4$, $CaWO_4$ et $BaWO_4$ possèdent de très bonnes propriétés mécaniques et qu'ils sont stables mécaniquement, les constantes élastiques des $SrWO_4$ sont calculées pour la première fois. Nous avons aussi calculé les différentes propriétés optiques pour mieux comprendre le domaine d'application de ces matériaux dans

Conclusion générale et Perspectives

les différents milieux optiques. Les Orthovanadates AVO_4 ($A=Y, Bi$) étudiés sont choisis en raison de leurs propriétés optiques exceptionnelles, leur diverses applications dans divers domaines tels que les matériaux hôtes pour les lasers à haute puissance, les scintillateurs pour détection de rayons γ , et support de stockage de déchets nucléaires, le calcul de la structure électronique montre que ces deux systèmes YVO_4 et $BiVO_4$ possèdent un comportement semi-conducteur à large gap avec une énergie de gap de 2,852 et 2,795 eV respectivement. Les deux matériaux YVO_4 et $BiVO_4$ sont mécaniquement stable et satisfait les conditions de stabilité mécanique des systèmes tétragonaux. Le YVO_4 est transparent dans les régions de l'ultraviolet proche UV, dans la région de visible (1.59-3.26 eV) et l'infrarouge, alors que le $BiVO_4$ est transparent dans les régions de visible et l'infrarouge entre (1meV-1.58eV).

Nos résultats obtenue des différent calculs des propriétés structurale, électroniques, optiques et élastiques pour les trois familles des polyoxométalates AMO_4 [($A= Ca, Pb$ et Sr pour $M=Mo$); ($A= Ca, Ba$ et Sr pour $M=W$) et ($A= Y, Bi$ pour $M=V$)] montrent que ces matériaux sont des bons candidats pour divers domaines technologiques selon les propriétés calculé. Les intervalles de bande calculés sont compatibles avec les valeurs théoriques disponibles mais moins que les valeurs expérimentales en raison de la sous-estimation bien connue de DFT. Le calcul des énergies de cohésion ainsi que les enthalpies de formation des VMO_4 ($M= Mo$ et V) nous a permis de prédire la structure de molybdates et tungstates de vanadium la plus stable à l'état solide et avec la plus petite énergie et enthalpie de formation possible afin de trouvé des application de cette famille de matériaux dans cet état.

Les travaux de la présente thèse présentent une contribution à l'étude par voie ab-initio de quelques propriétés physiques des AMO_4 , Cependant, elles restent encore d'autres propriétés de ces composés qui méritent tel que l'effet de la pression et la température sur les différentes propriétés de ces matériaux ainsi que l'étude des autres phases des matériaux qui possèdent un changement de phase dans cette famille des mono-polyoxométalates.

DFT Investigation of Structural, Electronic, Elastic and Optical Properties of SrMO₄ (M=Mo and W)

Hamza Gueffaf,¹ Brahim Lagoun,^{2,*} Abdelnasser Guibadj,¹ Said Maabed,³ and Ahmed Gueddouh³

¹Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux, Université Amar Telidji de Laghouat, Algeria

²Department of Material Sciences, Université Amar Telidji Laghouat, Algeria

³Laboratoire de Physique des Matériaux, Université Amar Telidji de Laghouat, Algeria

(Received December 20, 2016; revised manuscript received March 27, 2017)

Abstract A planes waves pseudo-potential calculations are performed for the SrMO₄ (M=Mo and W) compound in order to investigate the structural, electronic, elastic and optical properties. The calculated lattice constants are in good agreement with experiment ones. The electronic structures show that SrMO₄ has a direct band gap situated at Γ point. The calculated elastic constants indicate that both structures are mechanically stable. The bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and Poisson ratio are investigated from the elastic constants, in the same time the anisotropy of the elastic properties is discussed. The imaginary part of the dielectric functions is calculated and the contributions of various transitions peaks are analyzed. Furthermore, the other optical properties such as absorption coefficient $I(\omega)$, optical reflectivity $R(\omega)$, energy-loss spectrum $L(\omega)$, and the refractive index $n(\omega)$ have been investigated.

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.20.-b, 62.20.de, 78.20.Ci

DOI: 10.1088/0253-6102/68/4/536

Key words: SrMoO₄, SrWO₄, DFT, electronic structure, elastic properties, optical properties

1 Introduction

Metal molybdates (MMoO₄) and tungstates (MWO₄) with M=Ni, Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, and Eu are an important family of materials with very interesting physical and chemical properties. They belong in two major crystal structures: wolframite and scheelite. The first one is favored by smaller divalent cations like Mg, Ni, and Zn, where Mo (or W) adopts octahedron coordination, whereas scheelite structure is formed with relatively large bivalent cations (ionic radius > 0.99 Å; M=Ca, Ba, Sr or Pb, and Eu).^[1–5] Scheelite structure is a body-centered tetragonal system (space group I4_{1/a}). In this configuration, the Mo (or W) atom is surrounded by four oxygen atoms in approximately octahedral symmetry, thereby forming a MoO₄²⁻ (WO₄²⁻) ligand, and M atom is enclosed by eight oxygen atoms forming abis disphenoid polyhedron.^[6–9] Scheelite-type crystals, in particular, are used as scintillators,^[10–12] laser-host materials,^[13–18] cryogenic detectors for dark matter,^[12] or heterogeneous catalysts,^[19–20] they are used in electro-optical devices due to their luminescence properties,^[21–22] Scheelite molybdates, and tungstates are good candidates for the development of eye-safe Raman lasers^[23] and negative electrode materials to replace the graphite presently being used in the Li-ion batteries.^[24]

Strontium molybdate SrMoO₄ (SMO) and strontium tungstate SrWO₄ (SWO) appertains to scheelite-type of metal molybdates (tungstates). The unit cell of SMO (SWO) contains four molecules. The Sr and Mo (W)

atoms are located at (0, 0.25, 0.625) and (0, 0.25, 0.125) on the 4b and 4a Wyckoff sites, respectively. The O atoms occupy the 16f Wyckoff sites (x, y, z). The structure of SMO (SWO) is shown in Fig. 1. They have an excellent thermal and hydrolytic stability, strong absorption in the near ultraviolet range, and good mechanical property and Raman gains.^[25] They were prepared by several techniques in different forms: powder, single crystal, thin films and particles.^[26–37] Few theoretical studies on these two materials have been conducted in the last decade. Bi *et al.*,^[38] they calculated the electronic structure and photocatalytic properties of SMO, in other hand Vali,^[39] computed the electronic properties and phonon spectra. The electronic band structure and photovoltaic properties of SWO were investigated by Kim *et al.*,^[40] and finally Song *et al.*^[41] studied the electronic states of SWO containing F-type color centers. We note the absence in the literature of experimental or theoretical studies of elastic properties of SWO.

In this paper, we report an *ab initio* calculation based on density functional theory (DFT)^[42–43] of structural, electronic, elastic and optical properties of the two materials: SMO and SWO, the results are commented and compared with other results in the literature.

The paper is organized as follows. Section 2 describes briefly the details of our calculation. In Sec. 3, we present the results, including structural, electronic, elastic and optical properties of both materials. Finally, Sec. 4 concludes the paper.

*E-mail: b.lagoun@lagh-univ.dz

2 Computational Details

The calculations in the present work have been performed in the DFT framework, as implemented in CASTEP code.^[44] Generalized gradient approximation (GGA) in parameterization of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)^[45] is used to describe the exchange–correlation potential. Ultrasoft pseudopotentials (USP)^[46] were used, where the 4s, 4p and 5s orbitals of strontium, 4s, 4p, 4d and 5s orbitals of molybdenum, 5s, 5p, 5d and 6s orbitals of tungsten and the 2s and 2p orbitals of oxygen were treated as valence electrons. Convergence was obtained for both materials with 700 eV for the plane wave expansion. For the sampling of the Brillouin zone, the electronic structures and optical properties used a

$12 \times 12 \times 6$ and $18 \times 18 \times 8$ k-point grid generated according to the Monkhorst–Pack scheme. The convergence parameters were set to: total energy difference of 1×10^{-6} eV/atom, maximum force tolerance 0.001 eV/Å, and maximum stress 0.01 GPa.

3 Results and Discussion

3.1 Structural Properties

The structural parameters of SMO and SWO were determined using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shenno (BFGS) minimization technique.^[47] The obtained lattice parameters, a and c , and the reduce coordinates of atoms in both materials are listed in Table 1 with the available experimental and theoretical data.

Table 1 Lattice parameters, a and c , and the reduce coordinates of atoms in both materials SMO and SWO.

	a	c	x_0	y_0	z_0	M-O	Sr-O
SrMoO ₄							
Experimental	5.3954	12.0264	0.2373	0.1146	0.0433		
This work	5.4614	12.1804	0.2376	0.1164	0.0445	1.782	2.617
Other work							
Ref. [38]	5.486	12.235				1.798	2.617
Ref. [39]	5.3277	11.8669	0.2384	0.1464	0.0836		
SrWO ₄							
Experimental	5.4226	11.9214	0.2745	0.0984	0.0484	1.93	2.43
This work	5.488	12.115	0.268	0.1097	0.0677	1.799	2.449

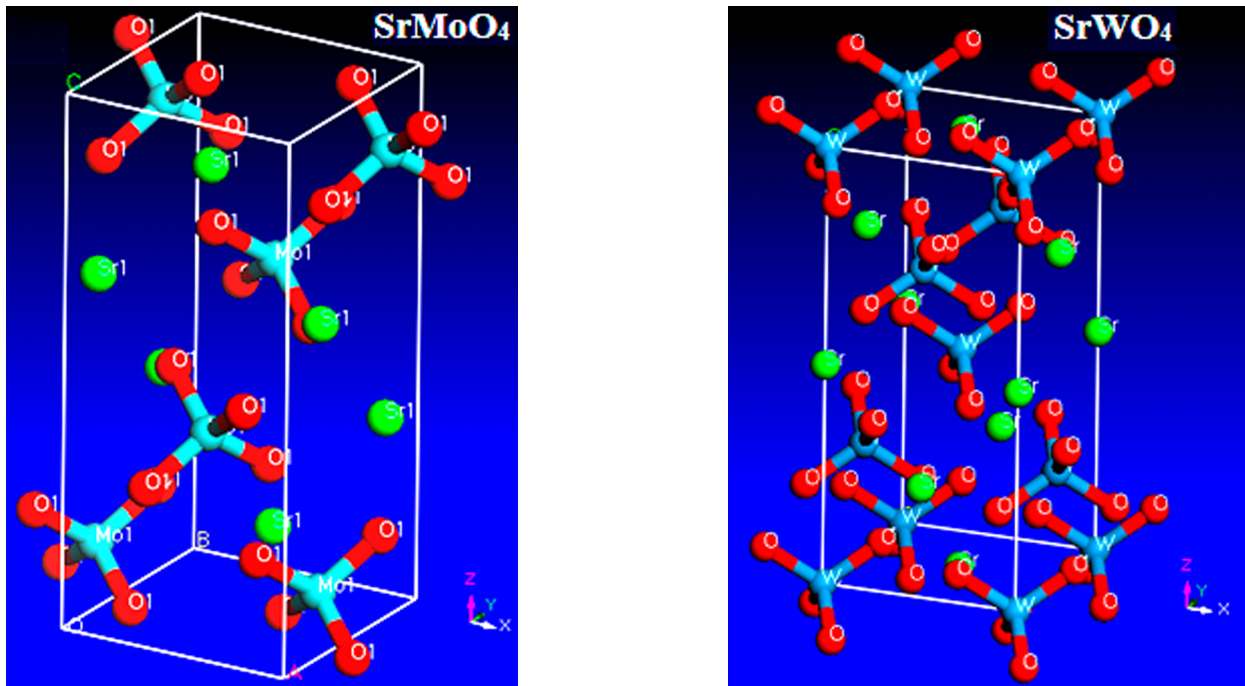


Fig. 1 (Color online) The structure of SMO and SWO.

There is a good agreement between our results and the experimental ones.^[48] The computed values of a and c parameter are 1.22% and 1.28%, respectively larger than the experimental lattice constants for the SMO and they

are 1.20% and 1.62%, respectively greater than the experimental values of SWO. The deviation of the equilibrium cell volume calculated from the experimental one is found to be 3.77% and 4.09% for the SMO and SWO respec-

tively, which agree with the general trends of GGA.^[49–50] We note here, that our results are closer to the experimental data than those already calculated.^[38–39] This ensures the reliability of the present first-principles computations. In this optimal structure, the obtained Mo-O (W-O) bond length is about 1.7824 Å (1.799 Å), which is very close to the experimental data: 1.771 Å (1.93 Å). Moreover, the length of the shortest Sr-O bond is 2.61 Å and 2.45 Å in SMO and SWO respectively.

3.2 Electronic Structure

The calculated energy band structure for the two materials SMO and SWO, at equilibrium lattice parameters, along the high symmetry direction in the Brillouin zone is shown in Fig. 2.

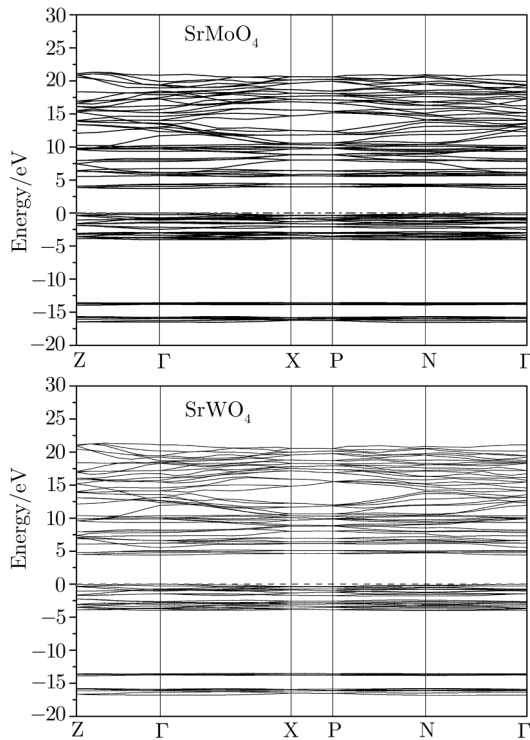


Fig. 2 The calculated energy band structure for the two materials SMO and SWO.

It may be noted here that the two band structures are similar. The top of the valence band (VB) and the bottom of the conduction band (CB) are located at Γ point for both materials; hence a direct band gap with 3.69 eV for SMO and 4.41 eV for SWO was formed. The calculated gaps, experimental values, and other calculated values are listed in Table 2. These results of energy of gaps are very close to the experimental ones with an underestimation of 16.1% for SMO and 3.2% for SWO. Our results of the band gap do not agree with the observed correlation between the band gap of metal oxide compounds and their structure (e.g. the bond length M-O),^[51–53] i.e. a longer bond length induces a weaker metal-oxygen orbital

interaction which leads to a lower band gap. Another observation can be made; the top of (VB) and the bottom of (CB) for both materials are not seriously dispersive. In the X-P direction, the c direction of crystal, the energy bands are flat. However, along Γ -X direction, in the basal plane of the crystal, the energy bands show a slight dispersion. This is a typical characteristic of uniaxial crystals, where the anisotropy of the crystal affects the electronic band structure.^[39,54] Total and partial densities of state (DOS) are given in Fig. 3.

Table 2 The calculated gaps, experimental values, and other calculated values for SMO and SWO.

Structure	Energy gap/eV
SrMoO ₄	
Experimental ^[74]	4.4
This work	3.69
Other work	
Ref. [38]	5.29
Ref. [39]	3.58
SrWO ₄	
Experimental ^[73]	4.56
This work	4.41
Other work	
Ref. [40]	4.58
Ref. [41]	4.51

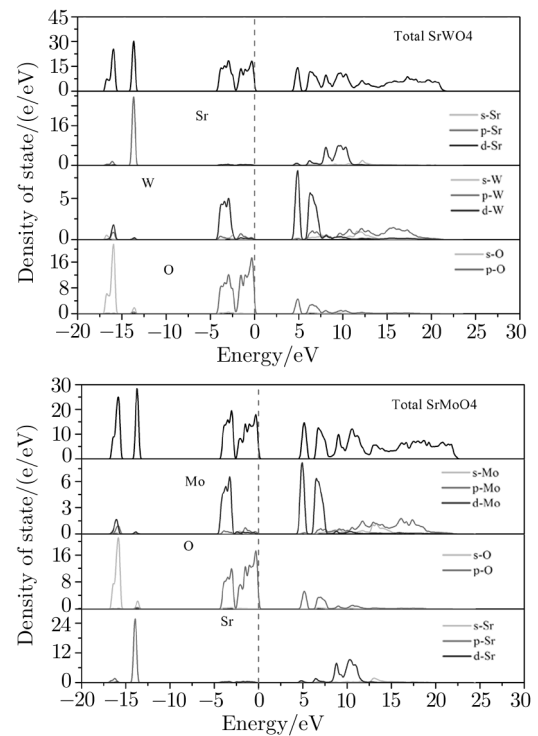


Fig. 3 Total and partial densities of state (DOS) for the two materials SMO and SWO.

The O 2s states are localized at bands around -16 eV, like other metal-oxygen compounds,^[55] the bands around -13 eV are derived from Sr 4p states. The VB situated in

the range $[-4.5, 0]$ eV, is divided into two parts. The lower one spans the interval $[-4.5, -2.5]$ eV, it is composed of O 2p and Mo (W) 4d (5d) states indicating the double character: ionic-covalent of the interactions between Mo (W) atoms and O atoms which are confirmed by the Mulliken populations which have the value of 0.68 for Mo-O bonds and 0.75 for the W-O bonds. However, the upper part is due to O 2p states only. The Sr states do not contribute to the (VB), signifying the pure ionic nature of the Sr-O bond in both materials. This result is borne out by the Mulliken populations for this bond, which is near zero. The (CB) is dominated by Mo 4d states (W 5d states) with some contribution of 3d and 5s Sr states. It may be noted here the well now tetrahedral crystal field effect, like other scheelite compounds,^[56] the Mo 4d states (W 5d states) are split into two parts. The lower one is formed by M- e_g states and the upper one is composed by M- t_{2g} states.

3.3 Elastic Properties

Elastic properties of a material are very important because they are related to various fundamental properties such as the equation of state and phonon spectra. They

are also linked to the thermodynamic properties: specific heat, thermal expansion, Debye temperature, and melting point. The elastic constants characterize the ability of a material to deform under small stresses and provide useful information about its bonding character and structural stability.^[57] The elastic constants were calculated with strain-stress method,^[58] which seems to be the most commonly used one.^[59] Material with tetragonal symmetry (crystal class $4/m$) has seven independent elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{16} , C_{33} , C_{44} , and C_{66} . Calculated elastic constants and the experimental results for the SMO material are listed in Table 3. We can notice here that our results for the SMO material are in good agreement with those obtained experimentally. The mechanical stability condition is determined by Born's stability condition as follows:^[60]

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}), \quad C_{44} > 0, \\ \text{and } 2C_{16}^2 < C_{66}(C_{11} - C_{12}).$$

Obviously, from the calculated C_{ij} in Table 3, the above restrictions are all satisfied for the two materials: SMO and SWO, implying that both materials are mechanically stable.

Table 3 Calculated C_{ij} for SMO and SWO.

Material		C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{16}
SMO	This Work	107.81	94.49	30.78	36.61	49.11	41.11	9.56
	Exp ^[60]	119	104	34.9	42	62	48	-12
SWO		107.64	96.13	29.81	37.13	48.83	40.16	9.28

Table 4 Bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and Poisson ratio for both materials SMO and SWO.

Material	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	E	ν	B/G
SMO	63.64	63.08	63.36	31.55	30.22	30.89	79.71	0.29	2.05
SWO	63.30	62.82	63.06	31.50	30.23	30.87	79.60	0.29	2.04

Table 5 The calculated anisotropy indexes, longitudinal and transverse velocities, and debye temperature for SMO and SWO.

Material	A^U	A_B	A_G	v_l	v_t	v_m	θ_D
SMO	0.22	0.0043	0.021	3398.73	1847.39	2060.99	156.26
SWO	0.21	0.0038	0.020	3393.31	1846.71	2060.04	155.96

We notice from Table 3, the calculated elastic constants for two materials are very close to one of the other. We can see also: $C_{11} > C_{33}$, which indicates that, the bonding strength along the a axis is greater than that along the c axis; and $C_{44} < C_{66}$, which indicates that the $\{100\}$ shear planes is easier than the $\{001\}$ shear planes for the two materials. Applying the elastic constants obtained, we can calculate the bulk modulus B and shear modulus G according to the Voigt–Reuss–Hill (VRH) average

scheme.^[61] For tetragonal crystal, the formulas are:^[62]

$$B_V = \frac{1}{9}[2(c_{11} + c_{12}) + c_{33} + 4c_{13}], \quad (1)$$

$$B_R = \frac{c^2}{M}, \quad (2)$$

$$G_V = \frac{1}{30}[M + 3(c_{11} - c_{12}) + 12c_{44} + 6c_{66}], \quad (3)$$

$$G_R = 15\left(\frac{18B_V}{c^2} + \frac{6}{c_{11} - c_{12}} + \frac{6}{c_{44}}\right)$$

$$+ \frac{3(c_{11} - c_{12})^2 + 12c_{16}^2}{(c_{11} - c_{12})d^2}^{-1}, \quad (4)$$

where

$$M = c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13},$$

$$c^2 = (c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2,$$

$$d^2 = (c_{11} - c_{12})c_{66} - 2c_{16}^2,$$

and

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad G_H = \frac{G_V + G_R}{2}.$$

Using the calculated bulk and shear modulus we can evaluate the (average) Young's modulus and Poisson ratio, which are obtained by the following formulas:

$$E = 9BG/(3B + G), \quad (5)$$

$$\nu = (3B - 2G)/(2(3B + G)). \quad (6)$$

Table 4 summarizes the results obtained for bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and Poisson ratio for both materials. It may be noted that the bulk and shear modulus of SMO are slightly higher than those of SWO, indicating that SMO is harder than SWO. The ratio of the bulk to shear modulus, B/G , is proposed as an indicator of ductility and brittleness.^[63] If $B/G > 1.75$, the material behaves in a ductile manner; if $B/G < 1.75$, it behaves in a brittle manner. This ratio is: 2.05 and 2.04 for SMO and SWO respectively, then the two materials are ductile. The Young's modulus E is defined as the ratio of linear stress and linear strain, which tells about materials stiffness. The values of Young's modulus calculated demonstrate that SMO adopts higher stiffness than SWO. This relationship is the same noted between the mechanical properties of the two materials CaMoO_4 and CaWO_4 , at the same time it has been observed in molybdates AMoO_4 ($A = \text{Ca, Sr, and Pb}$), that the mechanical properties improve with the decrease in the weight of the molecule. The value of the Poisson's ratio is indicative of the degree of directionality of the covalent bonds. This value is small ($\nu = 0.1$) for covalent materials, whereas for the ionic materials a typical value of is 0.25.^[63–65] In our case the value of ν are at about 0.29 for both materials, therefore, the ionic contribution to the interatomic bonding in SMO and SWO is dominant. It is known that micro cracks are induced in ceramics owing to the anisotropy of the coefficient of thermal expansion as well as elastic anisotropy.^[66] Elastic anisotropy is an important physical property of materials and plays vital roles in technological and industrial applications.^[67] To determine the anisotropy of the mechanical properties of the two materials the universal index of anisotropy A^U ^[68] and the percentage anisotropy in compressibility A_B and in shear A_G introduced by Chung and Buessem^[69] defined as:

$$A^U = 5\frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6, \quad (7)$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}, \quad (8)$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}. \quad (9)$$

For an isotropic crystal, all these indexes (A^U , A_B , and A_G) equal zero, while any nonzero value corresponds to anisotropy of crystal. The calculated anisotropy indexes are shown in Table 5.

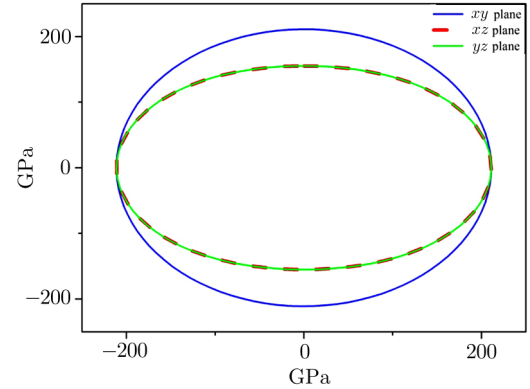


Fig. 4 (Color online) The bulk modulus on 2D of SMO.

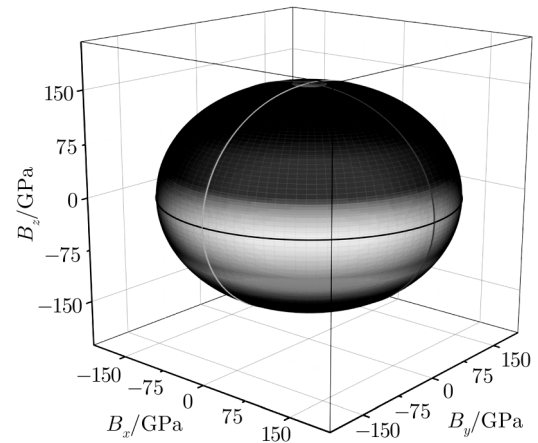


Fig. 5 The bulk modulus on 3D of SMO.

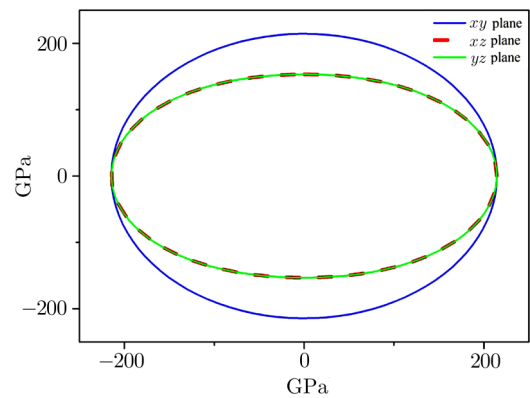


Fig. 6 (Color online) The bulk modulus on 2D of SWO.

We conclude from the values of these indexes, that both materials are anisotropic. We can also plot the change of the two modules in 3D for a better visualization of the mechanical anisotropy of these two materials, this

variation for tetragonal system is given by the following equations:^[70]

$$\frac{1}{E} = (l_1^4 + l_2^4)s_{11} + l_3^4s_{33} + l_1^2l_2^2(2s_{12} + s_{66}) + l_3^2(1 - l_3^2)(2s_{13} + s_{44}) + [2l_1l_2(l_1^2 - l_2^2)s_{16}], \quad (10)$$

$$\beta = \frac{1}{B} = (s_{11} + s_{12} + s_{13}) - (s_{11} + s_{12} - s_{13} - s_{33})l_3^2, \quad (11)$$

where s_{ij} are the elastic compliance constants that can be obtained through an inversion of the elastic constants tensor and l_1 , l_2 , and l_3 are the direction cosines in any arbitrary direction. We have also plotted the cross-section for the above mentioned surface in the three xy , xz , and yz planes. The results are shown in Figs. 4–11, where we can conclude that the two materials are anisotropic. We can notice here, both materials exhibit a more pronounced anisotropy along the xy plane for the two modulus.

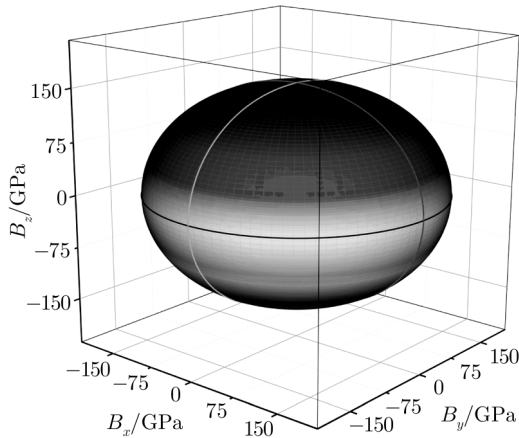


Fig. 7 The bulk modulus on 3D of SWO.

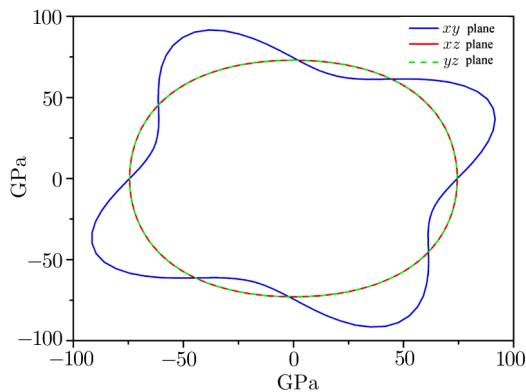


Fig. 8 (Color online) The Young's modulus on 2D of SWO.

Mechanical properties can be related to thermodynamic parameters such as the Debye temperature, specific heat capacity, thermal expansion coefficient and melting point. We calculated the Debye temperature for SMO and SWO from its relationship with the mean sound velocity. The longitudinal v_l and transverse v_t elastic wave velocities of the polycrystalline material can be calculated from

the bulk (B) and shear moduli (G):^[66]

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}}, \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (12)$$

where ρ is the density of the material. The mean sound velocity of polycrystalline materials can be obtained according to the following equation:^[66]

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3}. \quad (13)$$

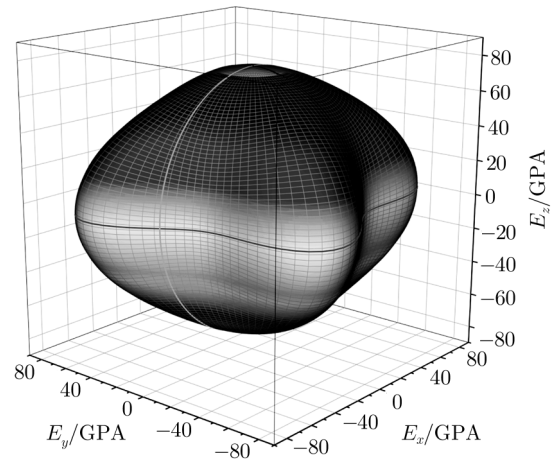


Fig. 9 The Young's modulus on 3D of SMO.

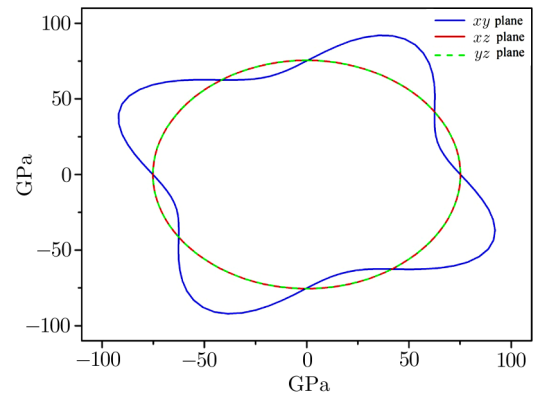


Fig. 10 (Color online) The Young's modulus on 2D of SMO.

The Debye temperature can then be calculated from the formula:^[67]

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m, \quad (14)$$

where h is Planck's constant, k is Boltzmann's constant, N_A is Avogadro's number, n is the number of atoms per formula unit, M is the molecular mass per formula unit, and ρ is the density. The calculated values of v_l , v_t , v_m , and θ_D for the two compounds are presented in Table 5.

3.4 Optical Properties

The interaction between a photon and an electron in

the system is described in terms of time-dependent perturbations of the ground electronic state.

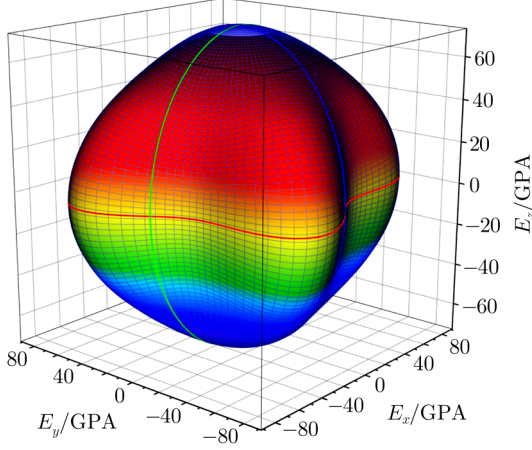


Fig. 11 (Color online) The Young's modulus on 3D of SWO.

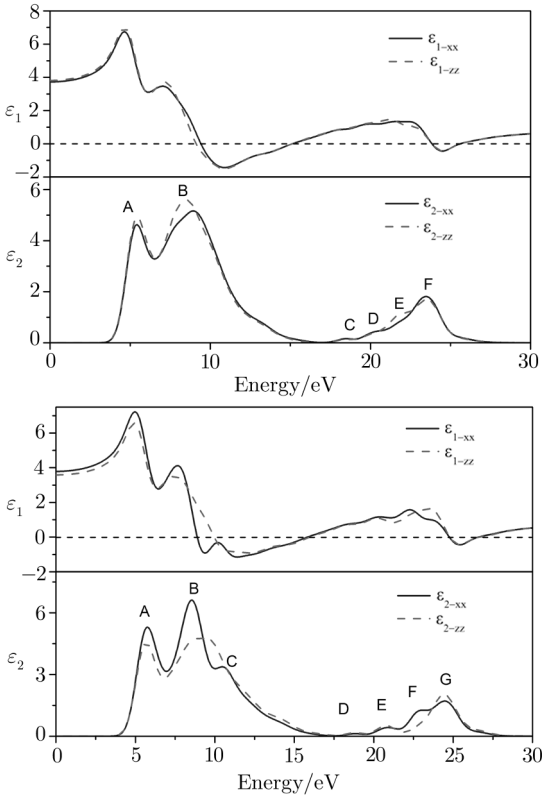


Fig. 12 Calculated imaginary $\varepsilon_2(\omega)$ and real $\varepsilon_1(\omega)$ parts of the dielectric function for SMO and SWO.

Transitions between occupied and unoccupied states are caused by the photon absorption or emission.^[68] The optical properties can be gained from the complex dielectric function, which is mainly connected to the electronic structure. The imaginary part of the dielectric function is given by:^[69]

$$\varepsilon_2 = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \hat{u} \times r | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E), \quad (15)$$

where e is the electronic charge, and ψ_k^c and ψ_k^v are the conduction band and valence band wave functions at k , respectively. The real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ can be attracted from the Kramers-Kronig relationship. The other optical constants such as absorption coefficient $I(\omega)$, optical reflectivity $R(\omega)$, energy-loss spectrum $L(\omega)$ and the refractive index $n(\omega)$ can be computed from the complex dielectric function, through the following relations:^[71]

$$I(\omega) = 2k\omega/c, \quad (16)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (17)$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}, \quad (18)$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}}, \quad (19)$$

where $k(\omega)$ is the extinction coefficient given by:

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}}. \quad (20)$$

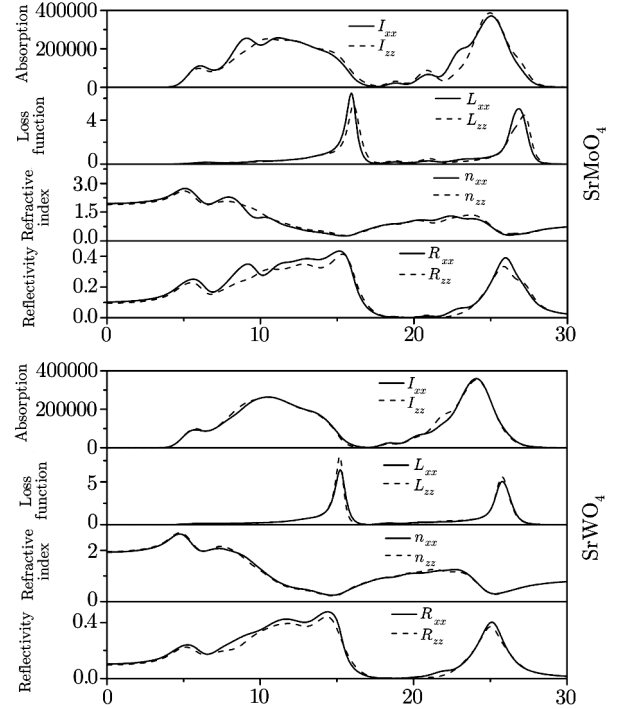


Fig. 13 Calculated optical properties: absorption coefficient $I(\omega)$, electron energy loss function $L(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, and reflectivity $R(\omega)$ for both SMO and SWO materials.

Figure 12 shows the two parts of the dielectric function for both materials: SMO and SWO along the two crystallographic directions a and c . In the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ along the a direction, there are seven essential peaks for SMO and six peaks for SWO material. The first three peaks (two peaks) located at A at 5.76 eV (5.36 eV), B at 8.53 eV (8.94 eV) and C at 10.61 eV corresponds mainly to

transition from O 2p valence band to Mo 4d (W 5d) conduction band. The D peak at 18.64 eV (C at 18.49 eV) is due to the transition from O 2p (VB) to Sr 5s (CB) with some contribution of transition from Sr 4p (VB) to Mo 4d (W 5d) in the conduction band. The other peaks above 20 eV are ascribed to the transition from O 2s or Sr 4p (VB) to Mo 4p (W 5p) or Sr 3d (CB). It is noted that a peak in imaginary part of the dielectric function does not correspond to a single inter band transition since many direct and indirect electronic transitions may occur with an energy corresponding to the same peak. The most important quantity in the real part $\varepsilon_1(\omega)$ is the zero frequency limit $\varepsilon_1(0)$, from which we can calculate the refractive index in the static limit. In this case the calculated refractive indices in the two directions a and c are: $n_0 = 1.95$ and $n_e = 1.89$ for SMO ($n_0 = 1.93$ and $n_e = 1.95$ for SWO). The other optical properties such as: absorption coefficient, reflectivity, energy loss function and the refractive indices in the two directions [100] and [001] are shown in Fig. 13. We can notice that the SMO have a large birefringence than the SWO. Electron energy loss $L(\omega)$ is an important factor describing the energy loss of a fast electron traversing in a material. There are two peaks located at 15.95 eV and 26.78 eV for SMO (15.22 eV

and 25.75 eV), these peaks correspond to the abrupt reduction of reflectivity. According to the absorption spectra, the absorption edges are located at 4.66 eV (266 nm) for SMO and 4.35 eV (285 nm) for the SWO, these results agree well with the experiment results 305 nm for SMO^[72] and 245 nm for SWO,^[73] indicating that both possess a good transmittance and superior quality and are suitable for the Raman laser applications for pumping further in the infrared.

4 Conclusion

We have performed an *ab initio* calculation of structural, electronic, elastic and optical properties of two materials SrMoO₄ and SrWO₄, using a plane waves pseudo potential method in the frame work of DFT. Our results are in good agreement with the available experimental data. The electronic structures indicate that both materials have a direct band gap located at Γ point. The elastic constants are calculated for the first time, from them we calculate the other mechanical properties, such as bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, and Poisson ratio. They reveal that the structure of the two compounds is stable. Finally the complex dielectric function is calculated and discussed.

References

- [1] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Wiley, New York (1965) Vol. 3, Chap. VIII.
- [2] A. W. Sleight, *Acta Crystallogr. Sed. B* **28** (1972) 2899.
- [3] M. Daturi, M. M. Borel, A. Leclaire, *et al.*, *J. Chim. Phys.* **93** (1996) 2043.
- [4] P. F. Schofield, K. S. Knight, S. A. T. Redfern, and G. Cressey, *Acta Crystallogr. Sect. B* **53** (1997) 102.
- [5] H. Kraus, V. B. Mikhailik, L. Vasylechko, *et al.*, *Phys. Status Solidi. A* **204** (2007) 730.
- [6] D. Errandonea, R. S. Kumar, X. Ma, and C. Tu, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 355.
- [7] E. Gürmen, E. Daniels, and J. S. King, *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 1093.
- [8] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F. J. Manjón, *et al.*, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 174106.
- [9] M. Fujita, M. Itoh, T. Katagiri, *et al.*, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 155118.
- [10] D. Errandonea, D. Martínez-García, R. Lacombe-Perales, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 091913.
- [11] M. Minowa, K. Itakura, S. Moriyama, and W. Ootani, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **320** (1992) 500.
- [12] G. Angloher, C. Bucci, C. Cozzini, *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **520** (2004) 108.
- [13] J. Sulc, H. Jelinkova, T. T. Basiev, *et al.*, *Opt. Mater.* **30** (2007) 195.
- [14] A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 083102.
- [15] H. Jelinkova, J. Sulc, T. T. Basiev, *et al.*, *Laser Phys. Lett.* **2** (2005) 4.
- [16] Y. X. Fan, Y. Liu, Y. H. Duan, *et al.*, *Appl. Phys. B* **93** (2008) 327.
- [17] S. H. Ding, X. Y. Zhang, Q. P. Wang, *et al.*, *IEEE Quantum Electron.* **42** (2006) 78.
- [18] Z. H. Cong, X. Y. Zhang, Q. P. Wang, *et al.*, *Opt. Lett.* **34** (2009) 2610.
- [19] E. F. Paski and M. W. Blades, *Anal. Chem.* **60** (1988) 1224.
- [20] M. Daturi, L. Savary, G. Costentin, and J. C. Lavalley, *Catal. Today* **61** (2000) 231.
- [21] L. P. Chen and Y. H. Gao, *Mater. Res. Bull.* **42** (2007) 1823.
- [22] F. M. Pontes, M. S. Galhiane, L. S. Santos, *et al.*, *J. Alloys. Compd.* **477** (2009) 608.
- [23] A. Brenier, G. H. Jia, and C. Y. Tu, *J. Phys. Condens. Matter.* **16** (2004) 9103.
- [24] N. Sharma, K. M. Shaju, G. V. SubbaRao, *et al.*, *Chem. Mater.* **16** (2004) 504.
- [25] Maheshwary, B. P. Singh, J. Singh, and R. A. Singh, *RSC Adv.* **4** (2014) 32605.
- [26] S. Nishigaki, S. Yano, H. Kato, and T. Nokomura, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988) C-11.
- [27] W. S. Cho and M. Yoshimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 1216.
- [28] T. Esaka, *Solid State Ionics.* **136** (2000) 1.
- [29] R. Zhai, R. Wang, H. Wang, *et al.*, *J. Phys. D* **40** (2007) 4039.

- [30] J. H. Ryu, S. Y. Bang, W. S. Kim, *et al.*, *J. Alloys Compd.* **441** (2007) 146.
- [31] R. P. Jia, G. X. Zhang, Q. S. Wu, and Y. P. Ding, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 043112.
- [32] J. C. Sczancoski, L. S. Cavalcante, M. R. Joya, *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* **330** (2009) 227.
- [33] Z. Chen, Q. Gong, J. Zhu, *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **44** (2009) 45.
- [34] T. Thongtem, A. Phuruangrat, and S. Thongtem, *Appl. Surface Sci.* **254** (2008) 7581.
- [35] T. Thongtem, A. Phuruangrat, and S. Thongtem, *Current Appl. Phys.* **8** (2008) 189.
- [36] D. Chen and J. H. Ye, *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 1922.
- [37] F. Q. Dong, Q. S. Wu, D. M. Sun, and Y. P. Ding, *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 641.
- [38] J. Bi, L. Wu, Y. Zhang, *et al.*, *Appl. Catalysis B: Environmental.* **91** (2009) 135.
- [39] R. Vali, *Comp. Mater. Sci.* **50** (2011) 2683.
- [40] D. W. Kim, I. S. Cho, S. S. Shin, *et al.*, *J. Solid. State. Chem.* **184** (2011) 2103.
- [41] M. Song, Q. Zhang, T. Liu, *et al.*, *Curr. Appl. Phys.* **9** (2009) 812.
- [42] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- [43] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
- [44] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, *et al.*, *Z. Kristallogr-cristalline Mater.* **220** (2005) 567.
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [46] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892.
- [47] B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *J. Comput. Phys.* **131** (1997) 233.
- [48] P. Haas, F. Tran, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 085104.
- [49] S. H. Lee, J. H. Kang, and M. H. Kang, *J. Korean. Phys. Soc.* **31** (1997) 811.
- [50] I. S. Cho, C. H. Kwak, D. W. Kim, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 10647.
- [51] S. Ouyang, Z. Li, Z. Ouyang, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 3134.
- [52] S. Ouyang, N. Kikugawa, D. Chen, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 2051.
- [53] B. Minisini, Q. A. Wang, and F. Tsobang, *J. Phys.: Condens. Matter.* **17** (2005) 4953.
- [54] B. Lagoun, B. Bentría, and I. K. Lefkaier, *Physica B* **433** (2014) 117.
- [55] Y. Zhang, N. A. W. Holzwarth, and R. T. Williams, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 12738.
- [56] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, *et al.*, *Comp. Mater. Sci.* **38** (2006) 263.
- [57] P. T. Jochym, K. Parlinski, and P. Krzywiec, *Comp. Mater. Sci.* **29** (2004) 414.
- [58] A. Bouhemadou and R. Khenata, *Phys. Lett. A* **360** (2006) 339.
- [59] F. Mouhat and F. X. Couder, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 224104.
- [60] J. M. Farley, G. A. Saunders, and D. Y. Chung, *J. Phys. C* **8** (1975) 780.
- [61] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* **65** (1952) 349.
- [62] J. P. Watt, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 3120.
- [63] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* **45** (1954) 823.
- [64] J. Schroers and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 255506.
- [65] N. Sun, X. Zhang, J. Qin, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 083514.
- [66] V. V. Bannikov, I. R. Shein, and A. L. Ivanovskii, *Phys. Stat. Sol. (RRL)* **3** (2007) 89.
- [67] V. Tvergaard and J. W. Hutchinson, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1988) 157.
- [68] L. Li, W. Wang, H. Liu, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 8460.
- [69] Q. J. Liu, Z. T. Liu, and L. P. Feng, *Comp. Mater. Sci.* **47** (2010) 1016.
- [70] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, Oxford (1985).
- [71] S. Saha and T. P. Sinha, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 8828.
- [72] S. K. Arora and B. Chudasama, *Cryst. Res. Technol.* **41** (2006) 1089.
- [73] Z. Li, J. Wang, H. Zhang, *et al.*, *J. Crys. Grow.* **318** (2011) 679.
- [74] A. L. Ivanovskii, V. P. Zhukov, *et al.*, *J. Struct. Chem.* **21** (1981) 426.

Résumé :

Ce manuscrit présente une étude ab-initio des propriétés électroniques, structurales, mécaniques et optique des ABO_4 ($B = Mo, W, V$ et A métal de transition), qui sont des candidats prometteurs dans de nombreux domaines tels que la catalyse, la médecine, et comme des matériaux multifonctionnels, ainsi qu'une prédiction de la structure des matériaux VMO_4 ($M = Mo$ et W). Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie fonctionnelle de la densité (*DFT*), le formalisme du pseudo potentiel et des ondes planes (*PW-PP*). L'énergie d'échange et de corrélation a été adoptée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (*GGA-PBE*). Les constantes élastiques des $SrWO_4$ sont calculées pour la première fois dans cette thèse et nos résultats sont documentés et comparés avec les données théoriques et expérimentales et ils sont en très bon accord avec ceux de l'expérience.

Abstract

This manuscript presents an ab-initio study of the electronic, structural, mechanical candidates in many areas such as catalysis, medicine, and as multifunctional materials, as well as a prediction of the structure of materials VMO_4 ($M = Mo$ and W). The calculation was carried out in the general framework of the functional density theory (*DFT*), the formalism of the pseudo potential and plane waves (*PW-PP*). Exchange and correlation energy was adopted as part of the generalized gradient approximation (*GGA-PBE*). The elastic constants of $SrWO_4$ are calculated for the first time in this thesis and our results are documented and compared with the theoretical and experimental data and are in very good agreement with that of the experimental.

ملخص:

تقدم هذه الأطروحة دراسة للخصائص الإلكترونية، الميكانيكية والضوئية بواسطة الحساب ab initio للمواد ذات التركيبة ABO_4 ($B = V, W, Mo$) والتي تعد مرشح واعد في العديد من المجالات مثل استعمالها كمحفزات وفي الطب، وكمواد متعددة الوظائف، بالإضافة لمحاولة التنبؤ ببنية المواد ذات التركيبة VMO_4 ($M = V, Mo$). أجريت العملية الحسابية في الإطار العام لنظرية الكثافة الوظيفية (*DFT*)، تم حساب الثوابت المرنة لـ $SrWO_4$ للمرة الأولى من خلال العمل المنجز في هذه الأطروحة ونتائجنا موثقة وتمت مقارنتها مع البيانات النظرية والتجريبية وهي في توافق جيد جدا مع تلك التجريبية.