



كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par:

Rezgui Mohamed Elamine

THEME

Simulation de l'effet de pression sur les propriétés physiques de la phase scheelite BaMoO₄

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

Mr. HALIT Mohamed	M.C.A	Président
Mr. MAABED Saïd	M.A.A	Examineur
Mr. MEBARKI HANIFI	M.A.A	Examineur
Mr. BENMAMAKHLOUF .A	M.C.B	Encadreur
Mr. BOUCHENAF Mohamed	M.A.A	Co-Encadreur

Année Universitaire 2016/2017

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail
mon père .*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de
tendresse, Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et
ma réussite,*

à ma mère.

*A mes frères et à mes soeurs,
A toute la famille, A tous mes amis, A tous qui
m'ont aidé de près ou de loin en particulier mon
camarade ZIZO pour son aide morale*

REZIGUI MEHAMED ELAMINE

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie الله qui m'a aidé à réaliser ce travail. Je remercie mon encadreur Monsieur *BENMAMAKHLOUF .A* Maitre *CONVERANCE.B* à l'université de Laghouat, pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour son dirigé et suivi ce travail.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur *HALIT Mohamed M.C.A* à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur *MEBARKI HANIFI* et monsieur *MAABED Said* Maitre assistant à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

Je remercie également tous mes collègues et mes amis pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURE	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1

Chapitre 1: ETAT DE L'ART DU COMPOSE BaMoO₄ ET QUELQUES DEFINITIONS PHYSIQUES IMPORTANTES

1. Introduction.....	4
2. Molybdate type scheelite.....	4
3. Quelques propriétés physiques des matériaux.....	5
3.1. Structure cristalline.....	5
3.2. Le système cristallin Tétragonale.....	6
3.3. Propriété électroniques et bandes d'énergie des matériaux.....	7
3.4. Propriétés élastiques	9
3.4.1. Tenseurs de contrainte et de déformation.....	10
3.4.2. Relation contrainte-déformation.....	11
3.4.3. Stabilité mécanique	12
3.4.4. Module d'élasticité	12
Référence du chapitre 1.....	14

Chapitre 2: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)

2.1. Introduction.....	15
2.2. Structure électronique d'un solide et Equation de Schrödinger	15
2.3. Théorèmes de Hohenberg, Kohn et Sham et la DFT	16
2.4. Approximations pour le terme d'échange et de corrélation.....	17
2.5. Algorithme de résolution des equation de Kohn et Sham	18
2.6. Présentation du code calcul CASTEP	18
Référence du chapitre 2.....	20

Chapitre 3: Résultats et discussions

3.1.Introduction.....	21
3.2.Choix des paramètres de calcul	21
3.3.Paramètres de calculs adoptés dans ce travail.....	23
3.4. Propriétés physiques à pression nulle.....	23
3.4.1. Propriétés structurales de BaMoO ₄	23
3.4. 2.Propriétés électroniques.....	25
3.4.3.Nature des liaisons chimiques	27
3.4.4.Propriétés élastiques	28
3.5.Effet de pression sur les propriétés physiques du BaMoO₄.....	29
3.5.1. Introduction.....	29
3.5.2.Effet de pression sur les propriétés structurales du BaMoO ₄	29
3.5.3. Comportement des propriétés électroniques sous l'effet de pression.....	32
3.5.4. L'effet de pression sur les propriétés élastiques du BaMoO ₄	33
3.5.5 Stabilité mécanique de BaMoO ₄ sous pression en phase scheelite.....	34
Référence du chapitre 3.....	38
Conclusion générale.....	39

La liste des tableaux

Tableau [1.1]: Les 7 systèmes cristallins.....	6
Tableau [3.1]: les paramètres de mailles a et c (Å), le volume V (Å ³), la densité de masse (g/cm ³) calculés (Cal.) et mesurés (Exp.) et la déviation $d\%$ du composé BaMoO ₄ à pression nulle.....	25
Tableau [3.2]: Les positions atomiques, calculées (Cal.) et mesurées (Exp.) de la structure tétragonale scheelite BaMoO ₄ à pression 0 GPa.....	25
Tableau [3.3]: Représente les distances des liaisons interatomiques entre Mo-O et Ba ₁ -O Ba ₂ -O et la Population de Millikan la structure scheelite BaMo.....	27
Tableau [3.4]: Les valeurs des modules d'élasticité C_{ij} en (GPa) calculées par la GGA-PBE pour le composé BaMoO ₄ a pression nulle.....	28
Tableau[3.5]: Les valeurs des modules d'élasticité B , G , E et P calculées par les 3 méthodes Voigt(V), Reuss(R) et Hill(H) en (GPa) calculées par la GGA-PBE pour le composé BaMoO ₄ a pression nulle et mesurés (Exp.).....	29
Tableau [3.6]: valeurs des coefficients résultants du fit linéaire de la fonction Pour la phase scheelite BaMoO ₄	34
Tableau [3.7]: Les coefficients de l'équation de variation de B,G et E en fonction de Pression P.....	36

La liste des figures

Fig(1.1) : La maille conventionnelle de la structure de type scheelite des composés $QMoO_4$ (Q= Ca, Sr, Pb, Ba.....)	5
Fig (1.2): Un échantillon du composé Ca dans la phase Scheelite	5
Fig(1.3) : Réseau tétragonale primitif (à gauche) et réseau tétragonale centré (à droite).....	7
Fig(1.4): les opérations de symétrie du système tétragonale.	7
Fig(1.5): Représentation des crêtes de classification des matériaux d'un point de vue électrique.....	8
Fig(1.6) : Structure de bandes d'énergie des matériaux ; conducteurs,semi conducteurs et isolant.....	9
Fig(1.7) : Représentation des composantes du tenseur des contraintes.....	10
Fig(2.1): Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations Kohn-Sham.....	19
Fig(3.1) : Convergence de L'énergie totale de $BaMoO_4$ en fonction l'énergie de coupure (Ecut).....	22
Fig(3.2): Convergence de L'énergie totale de $BaMoO_4$ en fonction de point K (Nkpt).....	22
Fig(3.3) : Maille conventionnelle de la structure tétragonale (scheelite) du composé $BaMoO_4$	24
Fig(3.4): Structure de bandes électroniques (à gauche) et densités d'états électroniques totales (à droite) de $BaMoO_4$ calculées avec GGA PBE à 0 GPa.....	26
Fig (3.5): Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour $BaMoO_4$ calculées en employant la GGA PBE a pression nulle 0 GPa.....	27
Fig(3.6) : Graphiques donnant la variation des paramètres de mailles a et c et le volume V en fonction de la pression calculer avec l'approche GGA-PBEpour la structure $BaMoO_4$ dans la phase scheelite.....	30
Fig(3.7) : Variation du rapport v/v_0 ; a/a_0 et c/c_0 avec la pression pour la structure $BaMoO_4$ dans sa phase scheelite calculé avec l'approche GGA PBE.....	31
Fig (3.8): La variation des distances des liaisons interatomiques Ba_1-O et Ba_2-O et $Mo-O$ en fonction de la pression de la structure Scheelite $BaMoO_4$	32
Fig(3.9) : l'effet de pression sur les propriétés électronique densité totale d'état des électrons a 6GPa pour $BaMoO_4$	32
Fig(3.10): Evolution de l'énergie du gap E_g en fonction de la pression du semi-conducteur $BaMoO_4$ dans la phase scheelite.....	33
Fig(3.11): Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour $BaMoO_4$. Les résultats sont obtenus avec la GGA PBE.....	34
Fig(3.12): Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure $BaMoO_4$ dans sa phase scheelite.....	35

Fig(3.13) : Variation des modules d'élasticité B, G et E avec la pression pour BaMoO₄. Les résultats sont obtenus avec la GGA PBE.....**36**

Fig(3.14): Variation des Module de B/G, en fonction de la pression, pour BaMoO₄. Les résultats sont obtenus avec la GGA PBE.....**37**

INTRODUCTION GENERALE

Les études de l'effet de pression sur les structures cristallines présentent un outil très important pour comprendre les propriétés physiques de l'état solide, y compris les classes de matériaux, les métaux, les semi-conducteurs, les supraconducteurs ou les minéraux. En particulier, le comportement des phases des matériaux scintillateurs ABX_4 sont un problème difficile avec de nombreuses implications pour d'autres domaines, y compris les applications technologiques et les sciences terrestres et planétaires. Ces dernières années, des progrès considérables ont été accomplis pour l'étude de l'effets de pression sure Les propriétés structurales et électroniques de ces composés [1].

Dans les conditions ambiantes, beaucoup de composés $QMoO_4$, comme les tungstates AWO_4 et les molybdates $QMoO_4$ cristallisent dans la structure tétraogonales de type Scheelite du groupe d'espace $I4_1 N 88$ dans le tableau international de cristallographie. Un très fort intérêt a été fourni par les chercheurs pour étudier la stabilité structurale de ces composés sous l'effet de pression. De nombreuses études expérimentales de l'effet de pression sur le comportement de ces structures et de leurs phases ont été faites [1, 2]. En particulier, il a été démontré que le composé ternaire $BaMoO_4$ se transforme sous l'effet de pression de la structure tétraogonales scheelite à la structure monoclinique Fergusonite à 5.8 GPa [3, 4].

Les structures tétraogonales de type Scheelite avec la formule générale ABO_4 telles que les molybdate $AMoO_4$, où les atomes de molybdène sont disposés dans la coordination tétraédrique ont attiré une grande attention en raison de leurs utilisation approuvée comme des matériaux scintillateurs et les applications électro-optiques, y compris les lasers à semi-conducteurs et les fibres optiques. De nombreuses recherches ont porté sur les propriétés de luminescence de $BaMoO_4$, par exemple, l'étude de la luminescence intrinsèque dans le domaine de la lumière bleu et verte à 400-500 nm. Les films minces amorphes $BaMoO_4$ présentent un large spectre d'émission à une température ambiante à partir de 1.6 eV a 2.6 eV et présente un pic à 576 nm [5].

L'objectif de ce mémoire est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé $BaMoO_4$ et leurs comportements sous l'effet de pression dans la phase scheelite c-à-dire de 0 à 6 GPa.

Nous présenterons dans le chapitre (1) un bref historique sur le composé étudié avec quelques concepts physiques de base nécessaires pour comprendre et interpréter les résultats de calcul obtenues. Dans le

chapitre (2) nous présenterons le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la DFT sont exposés, et l'accent est porté sur le code de calcul CSTAP.

Le chapitre (3) résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Ce chapitre est composé de deux parties. La partie une fait le point sur l'étude des propriétés physiques du composé BaMoO₄ à pression nulle. Dans la deuxième partie, afin d'élargir le champ de nos recherches, nous entamons l'étude de le comportement des propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé étudié sous l'effet de pression. En fin nous terminerons notre travail par une conclusion.

REFERENCES

- [1] Errandonea, D. and F.J. Manjon, *Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals*. Progress in Materials Science, 2008. **53**(4): p. 711-773.
- [2] Benmakhlouf, A., et al., *Ab initio study of the mechanical and electronic properties of scheelite-type XWO₄ (X= Ca, Sr, Ba) compounds*. International Journal of Modern Physics B, 2017: p. 1750086.
- [3] Panchal, V., N. Garg, and S.M. Sharma, *Raman and x-ray diffraction investigations on BaMoO₄ under high pressures*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006. **18**(16): p. 3917.
- [4] Christofilos, D., et al., *High pressure Raman study of BaMoO₄*. physica status solidi (b), 2004. **241**(14): p. 3155-3160.
- [5] Zhao, H., et al., *Ab initio study of electronic structures of BaMoO₄ crystals containing an interstitial oxygen atom*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010. **71**(12): p. 1639-1643.

1. Introduction

Les molybdates sont des composés ternaires de type AMO_4 où A est un atome alcalin terreux (Ca, Sr, Ba) et M est un métal de transition hexavalent (Mo). Ces matériaux, bien connus depuis longtemps, font partie de la famille des semi-conducteurs à large bande interdite (Large Band Gap). Historiquement, lorsque *Röntgen* a découvert les Rayons-X en 1895, il commença une recherche sur des matériaux qui absorbent les rayons X de manière efficace et convertissent leur énergie en rayonnement, bientôt, il a été constaté que BaMoO_4 était capable de le faire [1].

Le premier molybdate connu dans l'histoire, date du 19^{ème} siècle. Les molybdates les plus utilisés sont le molybdate de sodium et le molybdate d'ammonium, qui sont remarquables par leurs grandes solubilités. En 1875 *Werwcke* prépara le molybdate d'ammonium à partir d'une solution fortement ammoniacale de MoO_3 . La structure cristalline a été déterminée au laboratoire par *Lindqvist* [2].

2. Molybdate type scheelite

Les structures Scheelite des molybdates alcalino-terreux sont des matériaux importants technologiquement, car ils sont utilisés comme des scintillateurs, des matériaux à milieu laser ou des détecteurs cryogéniques pour la matière noire. Le composé BaMoO_4 peut assumer deux structures, une structure tétragonale dite scheelite et une structure cubique, en fonction de la température appliquée lors de leur synthèse [3]. Le composé ternaire BaMoO_4 avec la structure scheelite est un matériau important qui possède un potentiel d'application élevé dans différents domaines. Récemment, les structures cristallines basées sur la structure de type scheelite ont attiré beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications en tant que milieu scintillateur dans d'autres dispositifs électro-optiques (c'est-à-dire des milieux laser et comme des fibres optiques). Les structures de type Scheelite à base d'oxyde comme PbWO_4 , BaMoO_4 , SrMoO_4 possèdent plus d'ion de conductivité et peuvent également être utilisés comme électrolyte pour des applications dans les piles à combustibles à oxydes solides (ou *SOFC* selon l'acronyme anglais de Solide oxide fuel cells). Le développement de nano cristaux Dy^{+3} dopé BaMoO_4 a été poursuivi afin d'augmenter la conductivité ionique pour les applications ITSOFC.

Les cristaux de molybdates ont deux types de structures, qui dépendent de la taille des cations bivalents : type scheelite avec un rayon ionique $>0,99 \text{ \AA}$ (Ca, Sr, Ba, Cd et Pb) et de type wolframite avec un rayon ionique $<0,77 \text{ \AA}$ (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, et Zn) [4]. Dans les composés ABO_4 à structure scheelite du groupe d'espace $I4_1/a$, avec $Z=4$, les atomes d'oxygène forment un arrangement cubique simple déformé, tandis que les deux cations A et B dans cette structure ont une coordination de quatre et huit avec les atomes d'oxygène. Les études de dispersion par

DRX et Raman sur les molybdates de baryum dans la structure scheelite montrent qu'à 5,8 GPa, cette structure subit une transition de phase de premier ordre à la structure de Fergusonite ($I2/a$, $Z=4$). À une pression plus élevée, le molybdate de baryum se transforme en une autre phase entre 7,2-9,5 GPa. Avec l'augmentation de la pression à partir de 15,8 GPa, le composé $BaMoO_4$ rejoint sa phase initiale est récupérée indiquant que ce changement de phase est réversible[3].

La figure 1.1 représente la maille conventionnelle de la structure scheelite d'un composé $QMoO_4$. Chaque ion Mo^{+6} occupe des sites tétraédriques réguliers formés par quatre sites O (MoO_4), les tétraèdres étant isolés les uns des autres. Les ions Q^{+2} quant à eux présentent une coordination à huit (QO_8), les premiers voisins oxygènes forment ainsi un cube distordu avec deux distances Q-O distinctes [5].

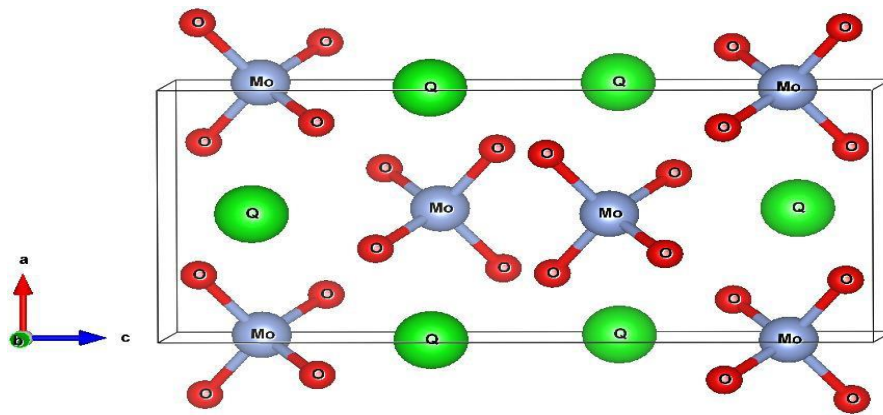


Fig. 1.1 : La maille conventionnelle de la structure de type scheelite des composés $QMoO_4$ ($Q= Ca, Sr, Pb, Ba$).

3. Quelques propriétés physiques des matériaux

3.1. Structure cristalline

Un Cristal est un corps solide pouvant affecter une forme géométrique bien définie et caractérisé par une répartition régulière et périodique dans l'espace d'atomes ou de molécules. La présente un cristal de Ca



Fig. 1.2: Un échantillon du composé Ca dans la phase Scheelite.

3.2. Le système cristallin Tétragonale

Pour décrire un cristal on utilise souvent un système de trois axes de coordonnées caractérisé par les longueurs **a**, **b** et **c** des vecteurs directeurs des axes et par les angles **α**, **β**, **γ** que font ces axes entre eux. Ces axes décrivent les arêtes de la maille. L'origine des axes est prise sur un nœud du réseau. Selon la symétrie de la maille cristalline, il existe sept systèmes cristallins de base définis dans le [Tableau.1.1](#).

Tableau. 1 .1 Les 7 systèmes cristallins.

Système	Longueurs des vecteurs	Angles
Cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^0$
Tétragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^0$
Orthorhombique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^0$
Monoclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^0\beta\neq90^0$
Triclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^0$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^0\gamma=120^0$
Rhomboédrique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq90^0$

Dans ce paragraphe on s'intéresse à la description du système cristallin dite Tétragonale. Ce système caractérise la structure de type scheelite du composé ternaire BaMoO₄ étudié dans ce travail. En cristallographie, un système cristallin tétragonale (ou quadratique) est un groupe ponctuel cristallographique défini par les paramètres suivants :

$$a = b \neq c \quad \text{Et} \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^0 \quad (1.1)$$

il existe deux réseaux pour ce système, le réseau tétragonale primitif (Figure 1.3 à gauche) et réseau tétragonale centré (Figure .1.3 à droite).

La structure d'un système tétragonale possède des opérations de symétrie qui laisse la maille invariante lors d'une opération de rotation ou translation, ces éléments sont :

- ✓ 1 axe de symétrie d'ordre 4 avec 1 miroir \perp
- ✓ 4 axes de symétrie d'ordre 2 avec 4 miroirs \perp
- ✓ un centre de symétrie.

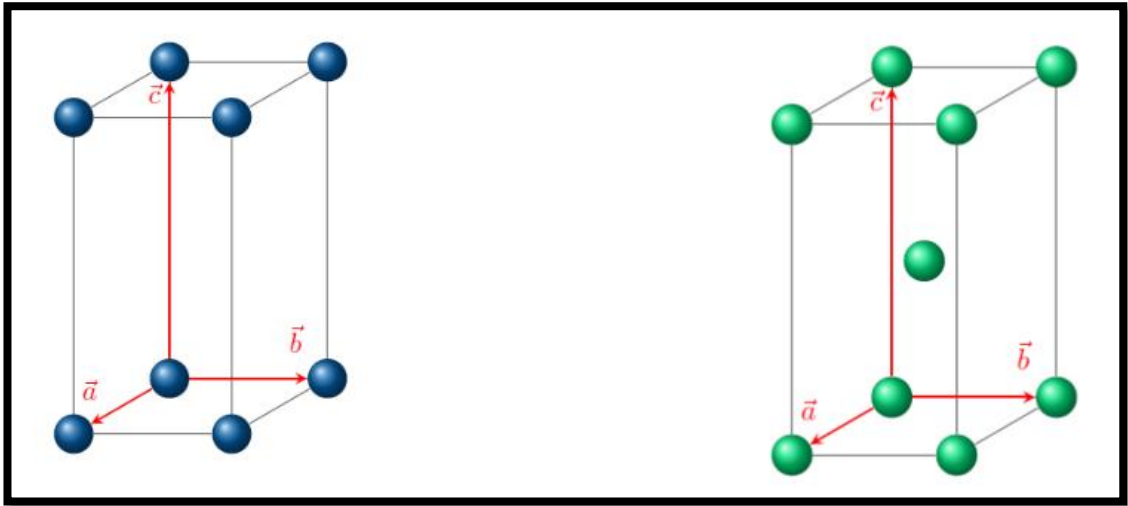


Fig. 1 .3: Réseau tétragonale primitif (à gauche) et réseau tétragonale centré (à droite).

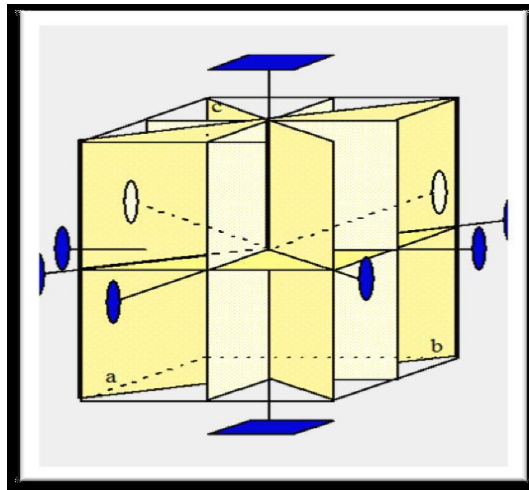


Fig.I .4: les opérations de symétrie du système tétragonale.

3.3. Propriété électroniques et bandes d'énergie des matériaux

En physique du solide on s'intéresse beaucoup aux propriétés électriques des matériaux qui peuvent être réparties selon leurs conductivités au courant électrique en trois classes conductrices, isolantes et semi-conductrices.

D'après la [figure 1.5](#) qui donne les crêtes de classification des matériaux selon leurs conductivités électriques on peut conclure le suivant :

A température ambiante la conductivité σ des conducteurs est très forte ($\sigma \geq 10^5 \Omega^{-1}cm^{-1}$). Parmi ces matériaux, on trouve les métaux tels que le fer, le cuivre et l'aluminium qui sont de bons conducteurs de courant électrique.

Les matériaux comme le silicium et le germanium, qui ont une conductivité électrique σ intermédiaire dans le domaine ($10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \leq \sigma \leq 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) sont des semi-conducteurs. Les matériaux isolants comme le verre, le diamant et quelques polymères qui ont une conductivité électrique σ dans le domaine ($\rho < 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) présentent une catégorie appelée isolants.

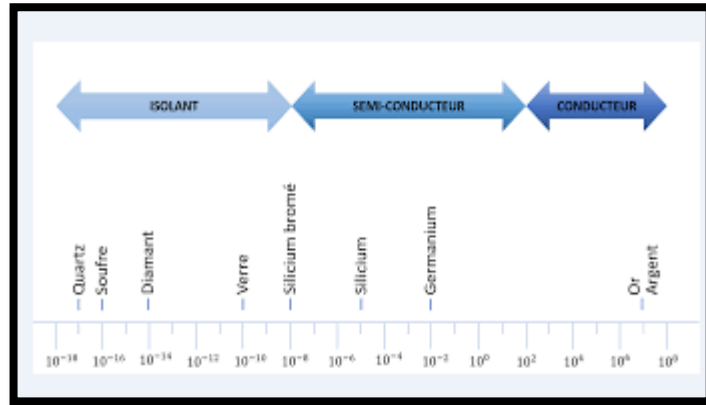


Fig. 1.5: Représentation des crêtes de classification des matériaux d'un point de vue électrique.

Le comportement électrique des conducteurs, des semi-conducteurs et des isolants est modélisé par la théorie des bandes énergétiques. Selon ce modèle, les niveaux d'énergie des électrons des atomes d'une structure cristalline forment des bandes d'énergie appelées bandes permises. Les bandes responsables des propriétés conductrices sont la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Les énergies comprises entre deux bandes permises constituent une bande interdite (BI) (voir Fig. 1.6).

Dans un matériau, seuls les électrons de plus hautes énergies présents dans la bande de conduction (au voisinage du niveau de Fermi E_F), peuvent se détacher de la structure cristalline et participer à la conduction du courant électrique. Pour les matériaux conducteurs, les bandes de valence et de conduction se chevauchent. Ainsi, certains électrons sont libres d'évoluer dans la structure cristalline (cas des métaux). En revanche, pour les semi-conducteurs et les isolants, les bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande interdite (Band gap en Anglais). La différence entre un semi-conducteur et un isolant est liée à la valeur E_g de cette bande interdite, voisine de 1 eV pour les semi-conducteurs et de 6 eV pour les isolants.

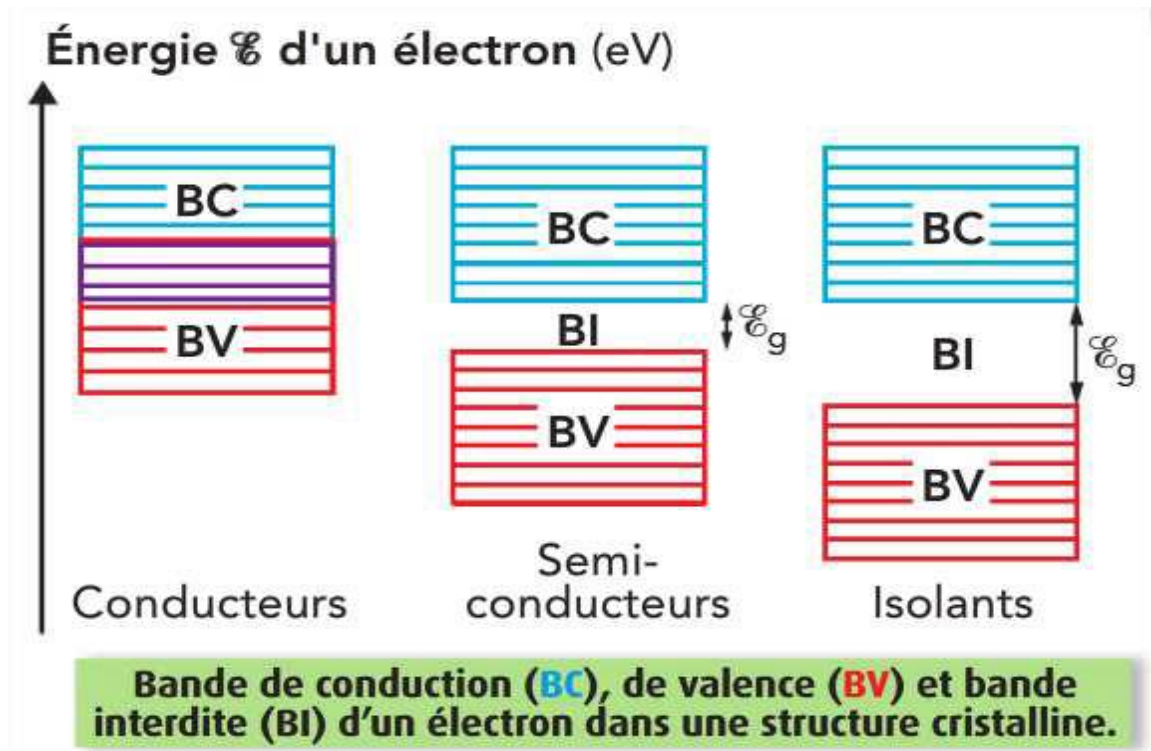


Fig. 1.6 : Structure de bandes d'énergie des matériaux ; conducteurs, Semi-conducteurs et isolant.

3.4. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des matériaux ont une signification considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide. Ainsi les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes sur la nature et l'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité mécaniques des matériaux [6].

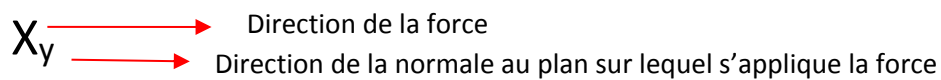
Le comportement élastique des cristaux est lié essentiellement à deux facteurs : les forces qui lient les atomes les uns aux autres (liaisons interatomiques) et la manière dont ces atomes sont empilés (empilement atomique) [7, 8].

Le premier ayant énoncée le concept d'élasticité fut **Hooke** en 1660. Il déclare dans une loi qui prend son nom que *<la déformation est proportionnelle à l'effort appliqué >*. Dans les matériaux cristallins, la déformation est associée à de légères variations des distances interatomiques, mais elles entraînent des variations considérables de l'énergie de cohésion. Les propriétés élastiques sont fortement corrélées au type de liaisons entre les atomes car elles déterminent l'énergie de cohésion de la matière.

3.4.1. Tenseurs de contrainte et de déformation

La contrainte est la force appliquée sur une unité de surface du solide, tenseur des contraintes, noté σ , est également représenté par une matrice 3×3 symétrique. Ils existent quatre types de contrainte : traction, torsion, cisaillement et compression. Le tenseur des contraintes est donné par

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.2)$$



Ainsi, X_z et X_y sont des contraintes de cisaillement et X_x est une traction ou compression (voir illustration de la figure .1.7).

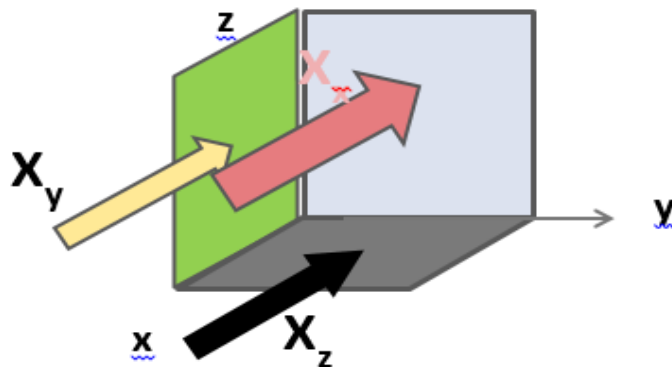


Fig.1.7 : Représentation des composantes du tenseur des contraintes.

La déformation est le mouvement relatif d'un point du solide par rapport à sa position d'équilibre. Les éléments du tenseur des déformations sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{du_i}{dx_j} + \frac{du_j}{dx_i} \right) \quad (1.3)$$

Avec ($X_1 = X, X_2 = Y, X_3 = Z$)

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions x, y ou z alors que les déformations notées ε_{xy} , ε_{xz} , ε_{yz} représentent les variations d'angles entre les axes O_x , O_y , O_z . Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

3.4.2. Relation contrainte-déformation

Dans la limite des contraintes suffisamment faibles, les déformations doivent être réversibles et donc linéairement proportionnelles aux forces exercées. Les coefficients de proportionnalité déterminent les constantes élastiques de ces cristaux qui forment une matrice symétrique 6×6 , avec 21 composantes indépendantes, telles que [7].

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (1.5)$$

Où σ_i désigne la contrainte et ε_j est la déformation et C_{ij} le tenseur d'élasticité.

On peut écrire l'équation ci-dessus (1.5) sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

Toute symétrie présente dans la structure peut rendre certaines de ces composantes égales et d'autres peuvent être fixées à zéro. Ainsi, un cristal avec une structure tétragonale (cas du composé BaMoO_4) possède 7 éléments de symétrie différents C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} , C_{12} et C_{16} . La matrice C s'écrit dans ce cas:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ C_{16} & -C_{16} & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

3.4.3. Stabilité mécanique

L'une des propriétés importantes qui découle de l'étude des propriétés élastique d'un solide est sa stabilité mécanique. La stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par les deux chercheurs Born et Huang [9], qui ont montré qu'il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie interne d'un cristal positive pour des petites déformations. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constants élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. On appliquant les conditions de stabilité mécaniques de Born, les structures cristallines à symétrie tétragonale (cas des composés BaMoO₄) doivent obéir aux critères suivants[10] :

$$\begin{aligned} C_{11} > 0 ; C_{33} > 0 ; C_{44} > 0 ; C_{66} > 0 ; C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 ; \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

3.4.4. Module d'élasticité

Pratiquement, la plupart des matériaux sont élaborés sous forme polycristallines. Contrairement au cas des monocristaux, les propriétés élastiques des poly cristaux ne dépendent pas de l'orientation au sein de la matière. Dans un matériau polycristallin, les grains monocristallins sont orientés de façon aléatoire. En grande échelle, ces matériaux peuvent être considérés comme quasi-isotropes ou isotropes. Pour décrire expérimentalement le comportement élastique d'une structure polycristallines, seulement deux constantes élastiques sont nécessaires : Le module de Young E et le coefficient de Poisson ν ou le module de compressibilité B et de cisaillement G [7].

Généralement, les modules d'élasticité isotropes sont inaccessibles par des calculs ab-initio direct. Donc, le seul moyen pour établir ces paramètres est de calculer d'abord les constantes élastiques monocristallines C_{ij} puis transformer ces données à des quantités macroscopiques en utilisant des méthodes basées sur la mécanique statistique. Les méthodes le plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticité isotropes à partir des C_{ij} sont la méthode de Voigt [11], la méthode de Reuss [12] et la méthode de Hill [13].

✓ **Module de compressibilité**

Ce module lie la variation ΔV du volume V lorsque la pression P varie d'une quantité ΔP . Par définition le module de rigidité B est donné par :

$$B = -V_0 \frac{\delta P}{\delta V} /_{V=V_0} \quad (1.9)$$

Le module de compressibilité est une grandeur thermodynamique, définie à partir de variables d'état P , T et V . On remarque qu'elles sont liées à l'équation d'état $V(P)$ (en anglais equation of state, EOS). L'équation d'état d'un gaz parfait est simplement $PV = nRT$. Par contre, dans les solides il existe d'autres équations d'état. On peut citer Murnaghan, Birch- Murnaghan, Vinet (Rydberg), Holzapfel, Kumari-Dass, Gilvarry, etc. En général, on obtient B après avoir mesuré l'équation d'état d'un solide puis ajusté les points avec une formule adaptée, qui contient B comme paramètre libre.

✓ **Module de cisaillement G (shear modulus)**

Le module de rigidité G est aussi appelé module de cisaillement, de glissement, de Coulomb ou de Lamé. On montre que G est lié au coefficient de poisson ν et le module de Young E par la relation :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (1.10)$$

✓ **Module de Young**

Le Module de Young ou d'élasticité caractérise la résistance du solide à la déformation uniaxiale. Ce module dépend de l'énergie des liaisons entre atomes, la nature des forces élastiques de rappel et la structure du matériau (amorphe, cristallin)[14].

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] Blasse, G. and B. Grabmaier, *Luminescent materials*2012: Springer Science & Business Media.
- [2] Pascal, P., A. Pacault, and G. Pannetier, *Nouveau traité de chimie minérale: Titane, zirconium, hafnium, thorium, par P. Albert [et al. Vol. 9. 1963: Masson.*
- [3] Ropp, R.C., *Encyclopedia of the alkaline earth compounds*2012: Newnes.
- [4] Jiang, X., et al., *Hydrothermal Synthesis of CdMoO₄ Nano-Particles*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(3): p. 977-979.
- [5] Varona, C., *Recherche, croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour microlasers bleu et infrarouge*, 2006, Chimie ParisTech.
- [6] OGANOV, A.R., J.P. BRODHOLT, and G.D. PRICE, *EMU Notes in Mineralogy, Vol. 4 (2002), Chapter 5, 83-170*, 2002, Eötvös University Press.
- [7] Benmakhlouf, A., *Simulation des propriétés optiques, électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi-conducteurs et/ou métalliques.*, in *Departement de Sciences exactes*2017, Bejaia.
- [8] Khelifa, H., *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XN₂Ca₃*, 2013, Setif.
- [9] Born, M. and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon*, 1956, Oxford.
- [10] Benmakhlouf, A., et al., *Ab initio study of the mechanical and electronic properties of scheelite-type XWO₄ (X= Ca, Sr, Ba) compounds*. International Journal of Modern Physics B, 2017: p. 1750086.
- [11] Voigt, W., *Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928)*. There is no corresponding record for this reference, 1908.
- [12] Reuss, A., *Berechnung der Fliessgrenze von Mischkristallen auf Grand der Plastizitätsbedingung fun Einkristalle*. Z. Ang. Math. Mech., 1929. **9**: p. 49-58.
- [13] Hill, R., *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. **65**(5): p. 349.
- [14] Kittel, C., *Introduction à la physique de l'état solide*. 1972.

CHAPITRE 2

Aperçu sur la Théorie du calcul DFT

2.1. Introduction

Au milieu des années 1960, Hohenberg, Kohn et Sham ont publié deux articles qui donnent pour la première fois deux théorèmes, qui participent au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La contribution de Walter Kohn pour le développement de la DFT a été honorée ultérieurement en 1998 par un prix Nobel en chimie. De nos jours, la DFT est largement utilisée dans différents domaines de la science et de l'ingénierie, qui comprends la science des matériaux, la chimie, les catalyseurs et la géologie.

2.2. Structure électronique d'un solide et Equation de Schrödinger

À l'échelle nanométrique, les matériaux autour de nous ont des structures étonnamment simples: le modèle standard de la physique et de la chimie de l'état solide ne connaît que deux types de particules, à savoir les noyaux et les électrons. Un seul type d'interaction entre eux est nécessaire qui est l'interaction électrostatique. Les forces magnétiques ne sont importantes que dans de cas rares. Le comportement de ces particules peut être décrit par l'équation de Schrödinger, qui décrit toutes les interactions de l'ensemble des noyaux et des électrons au sein d'un corps cristallin, donnée par :

$$H\Psi(R, r, t) = E\Psi(R, r, t) \quad (2.1)$$

Où E : est l'énergie totale du système et $\Psi(r, R, t)$ sa fonction d'onde, et H sont Hamiltonien de ce système. Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = T_N + T_e + U_{ee} + U_{Ne} + U_{NN} \quad (2.2)$$

$$T_N = -\sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \text{ est l'énergie cinétique des noyaux}$$

$$T_e = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \text{ est l'énergie cinétique d'électrons.}$$

$$U_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{1}{|r_i - r_j|} \text{ est l'énergie d'interaction entre électrons.}$$

$$U_{Ne} = \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \text{ est l'énergie potentielle de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux.}$$

$$U_{NN} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \text{ est l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux.}$$

Cependant, la tentative de résoudre l'équation de Schrödinger pour tout système d'intérêt échoue misérablement en raison de la complexité des systèmes électronique des solides. 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.

En 1927, les physiciens Born et Oppenheimer ont publiés une méthode théorique simplifiée qui néglige le mouvement des noyaux nommée souvent l'approximation adiabatique [1]. Une nouvelle approximation dite de Hartree Fock [2] consiste à réduire le problème de (Ne) corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule. Les deux approximations précédentes ont des inconvénients qui ont rendu difficile l'application de cette méthode. Pour remonter ces difficultés la DFT, méthode moins coûteuse et plus efficace, prend place et devient la méthode la plus célèbre et la plus prometteuse comme nous l'exposerons ci-dessous.

2.3. Théorèmes de Hohenberg, Kohn et Sham et la DFT

Les deux théorèmes de *Hohenberg, Kohn et Sham* [3, 4] sont résumés comme suit :

- ✓ Les propriétés de l'état fondamental d'un système de N électrons sont déterminées uniquement par la densité électronique du système.
- ✓ L'énergie totale d'un système possède un minimum qui correspond à la densité électronique de l'état fondamental.

La DFT apporte une solution à l'équation de Schrödinger (2.1) d'une manière exacte en principe, mais pratiquement la formulation exacte du terme de l'énergie cinétique d'un système d'électrons en interaction est inconnue. Dans l'approche Kohn-Sham, l'énergie cinétique est calculée approximativement pour un système d'électrons sans interaction en ajoutant un terme de correction, E_{xc} , qui indique l'effet d'échange et de corrélation du système en interaction. Bien que des approximations pour la description de l'énergie d'échange et de corrélation soient nécessaires. La densité d'électrons est une fonction de trois coordonnées seulement, tandis que la fonction d'ondes de corps multiples pour les électrons N dépend de $3N$ coordonnées. Ainsi, la DFT réduit considérablement le taux de calcul et permet de traiter des systèmes de plusieurs centaines d'atomes. À partir de la densité électronique, $n(\mathbf{r})$, toutes les autres propriétés du système sont déterminées (Théorème 1) et l'énergie totale E est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$E[n(r)] = T_{ks}[n(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + \int v_{nucl}(r)n(r)dr + E_{xc}[n(r)] \quad (2.3)$$

Le premier terme, TKS [n (r)], est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et il est obtenu à partir des équations Kohn-Sham à un seul électron

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla + v_{eff}\right)\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (2.4)$$

Où le V_{eff} est le potentiel effectif défini par les noyaux et la densité des électrons actuels. Le deuxième et le troisième terme de l'équation de l'énergie totale décrivent Les interactions électrostatiques électron-électron (énergie Hartree) et l'interaction électron-noyaux, respectivement. Le dernier terme, E_{xc} , représente la fonction du potentiel d'échange et de corrélation inconnue, pour laquelle plusieurs approximations existent.

2.4. Approximations pour le terme d'échange et de corrélation :

L'approximation la plus simple du terme d'échange et de corrélation est l'approximation locale de la densité (LDA), qui peut être dérivée du model de gaz des électrons homogène et ne dépend que de la densité d'électrons à un seul point. Dans le cas de la LDA, la contribution du terme d'échange est exacte, mais le terme de corrélation est calculé approximativement. La LDA fonctionne remarquablement bien pour les matériaux en masse oùLa densité électronique varie lentement, mais présente une précision insuffisante pour la plupart des applications en chimie, y compris les atomes, les molécules et les surfaces[5].

Une extension évidente de la LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui dépend non seulement de la densité locale mais du gradient de la densité. Étant donné que la correction de gradient peut être implémentée dans la fonctionnelle GGA de plusieurs manières différentes, il existe une variété d'approximation pour la fonctionnelle GGA. Les fonctionnelle GGA les plus utilisées sont celles de Perdew-Wang 91 (PW91)[6] et le Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[7]. Ces deux fonctionnelles ont une bonne précision pour une plus large gamme de problèmes que le LDA car ils contiennent plus d'informations physiques; Cependant, ils ne sont pas nécessairement toujours plus performants. La GGA échoue toujours pour des problèmes tels que la prédiction précise de la largeur de la bande interdite dans les semi-conducteurs, dans les systèmes où les interactions VanderWaals sont dominantes, ou pour les calculs de structure électronique des matériaux avec les électrons fortement corrélés. Plusieurs améliorations au GGA ont été suggérées par exemple, DFT+U, DFT-D, méta-GGA et hybride-GGA[5].

2.5. Algorithme de résolution des equation de Kohn et Sham

Les équations de base (2.3) de la DFT, appelées équations de Kohn et Sham [3] sont parfaitement équivalents à l'équation de Schrödinger stationnaire (2.1), mais cette reformulation présente de nombreux avantages. Tout d'abord, elle est soluble car nous sommes passés d'une équation à N corps à N équations à 1 corps. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}(r) \quad (2.5)$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono électroniques dans le but d'obtenir les ψ_i :

$$V_{eff}[\rho(r)] \rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (2.6)$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\psi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.7)$$

Du fait de leur interdépendance, les équations (2.5-2.7) doivent être résolues de manière auto cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité électronique initiale, on calcule V_{eff} avec l'équation (2.5) puis on résout l'équation différentielle (2.6) pour ψ_i , et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel V_{eff} «amélioré» est calculé, etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence. La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation [8] (voir figure 2.1).

2.6. Présentation du code calcul CASTEP :

L'ensemble des calculs présentés dans ce travail ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé CASTEP en Anglais (Cambridge Serial Total Energy Package). Ce code a été originalement développé par Payne *et al* en 1988. Il s'agit d'un code de calcul *ab-initio* qui appartient à un ensemble de logiciels de simulation numériques commercialisés par BIOVIA. CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, une base d'ondes planes et du pseudo potentiel pour calculer l'énergie totale d'un système donné. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes définie par l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBC) et le théorème de Bloch. Le potentiel électron-ion est décrit au moyen de pseudo potentiels *ab initio* avec les deux formulations ; pseudo potentiels à norme conservée et pseudo potentiels ultra doux (ultrasoft). Seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur \mathbf{G} appartient à la partie irréductible

de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisations qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisations est aussi nécessaire pour les forces et le stress. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée. L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de points- \mathbf{k} car CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points- \mathbf{k} . Comme mentionné précédemment, CASTEP utilise la méthode de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [9]. Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque.

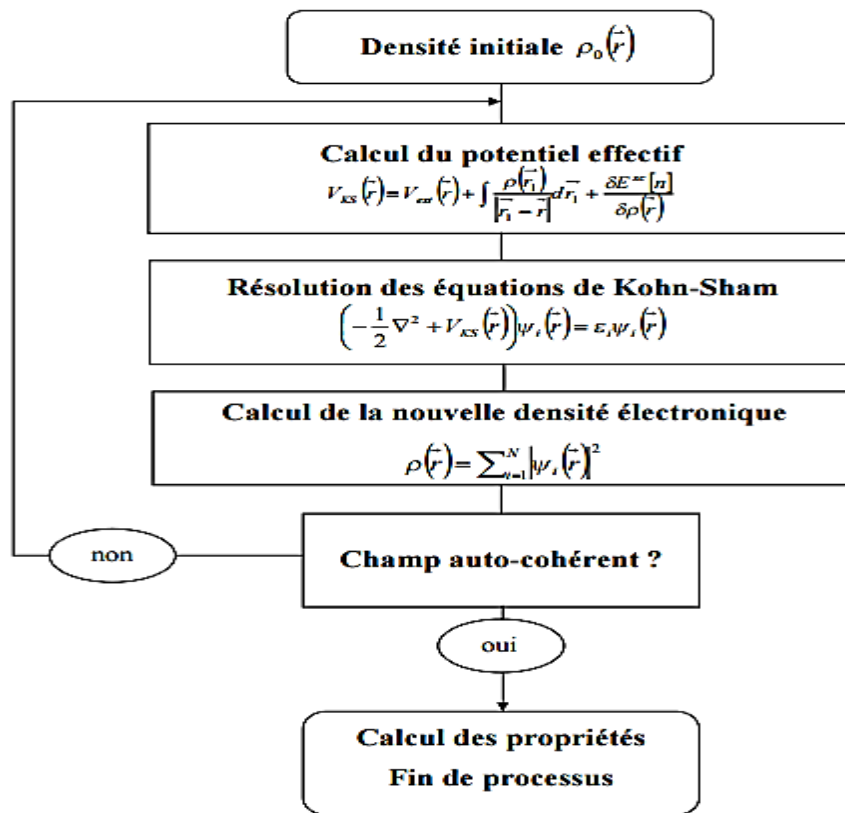


Fig.2.1: Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations Kohn-Sham

REFERENCES bibliographiques du chapitre 2

- [1]. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*. Annalen der Physik, 1927. **389**(20): p. 457-484.
- [2]. Fock, V., *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift für Physik, 1930. **61**(1-2): p. 126-148.
- [3]. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
- [4]. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864.
- [5]. Asthagiri, A. and M. Janik, *Computational catalysis*. Vol. 14. 2013: Royal Society of Chemistry.
- [6]. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244-13249.
- [7]. Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply*. Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 891.
- [8]. Benmakhlouf, A., *Simulation des propriétés optiques, électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi-conducteurs et/ou métalliques.*, in *Departement de Sciences exactes 2017*, Bejaia.
- [9]. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1976. **13**(12): p. 5188.

CHAPITRE 3

Résultats et Discussion

3.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons discuter et présenter les résultats de nos calculs sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé BaMoO₄. Ce chapitre est divisé en deux parties. En première partie nous allons présenter et interpréter les résultats de calcul des propriétés physiques du composé ternaires BaMoO₄ dans sa phase scheelite à température et à pression ambiante. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'effet de pression sur les propriétés physiques indiquées ci-dessus de 0 à 6GPa. Nous allons aussi étudier la stabilité mécanique de cette structure dans l'intervalle de pression indiquée.

3.2. Paramètres de calculs adoptés dans ce travail

Les calculs effectués dans ce mémoire ont été réalisés en utilisant la méthode du premier principe *ab-initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme implémenté dans le code CASTEP. Ce dernier utilise la méthode du pseudo potentiel. Pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation nous avons choisis de travailler avec l'approximation GGA-PBESol développée récemment par Perdew et al. [2]. Cette approximation reconnu un grand succès et donne des résultats très précis pour les solides. Les électrons du cœur ont été modélisé en utilisant le pseudo potentiels ultra-doux de Vanderbilt [3]. Les paramètres structuraux du composé étudié ont été déterminés en utilisant la technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [4]. Les calculs d'autos cohérentes sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du système est stable. Pour l'optimisation de la structure, les critères de stabilité utilisés pour ce calcul sont les suivants : une énergie de 5.10^{-6} eV/atome une Force maximale de 0.001 eV/Å et un déplacement maximal de 5.10^{-4} Å.

3.3. Choix des paramètres de calcul

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, la base de l'onde plane utilisée devrait être infinie. Le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{k} et \vec{G} . Les coefficients de Fourier $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ diminuent avec l'augmentation de $|\vec{k} + \vec{G}|$. D'un point de vue physique, les $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ prennent des valeurs négligeables pour des $|\vec{G}| \rightarrow \infty$, de sorte que l'expansion peut être tronquée à un nombre fini de termes, c.-à-d., limité à toutes les ondes considéré possédant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie de coupure (Cutof)

qui est l'énergie associée au vecteur de coupure \vec{G}_{cut} au-delà duquel les $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ sont considérés nuls [1] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad (3.1)$$

Donc, le nombre d'ondes planes est obtenu à partir de nombre k de vecteur défini par la relation

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (3.2)$$

Pour choisir une valeur convenable de l'énergie de coupure E_{cut} on procède à une étude de convergence de la variation de l'énergie totale du système étudié avec la valeur de E_{cut} . La variation de l'énergie totale de la maille conventionnelle du composé ternaire BaMoO₄ en fonction de l'énergie cinétique de coupure est représentée dans la [figure 3.1](#). D'après cette illustration, l'énergie totale du système converge à partir d'une valeur $E_{cut} = 500 \text{ eV}$.

Pour étudier la convergence des points K en fonction de l'énergie totale de notre système tétragonale, on procède de la même manière pour la convergence d' E_{cut} . La [figure 3.2](#) qui donne la variation de l'énergie totale avec le nombre de points K, montre qu'à partir de **27 points** l'énergie totale devienne constante. Ce qui explique notre choix du nombre de points K adopté dans la méthode de calcul.

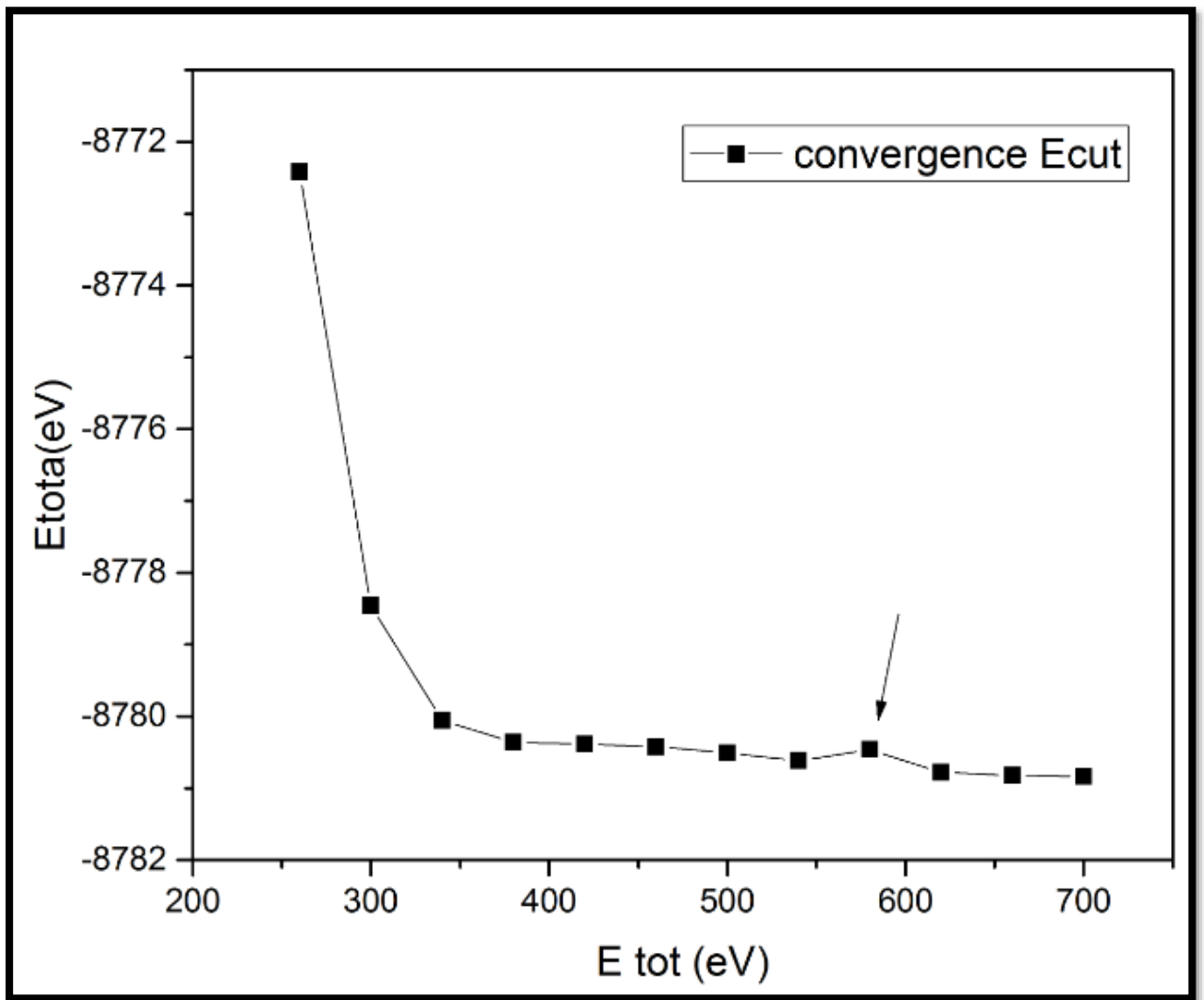


Fig. 3.1.: Convergence de L'énergie totale de BaMoO_4 en fonction l'énergie de coupure (E_{cut}).

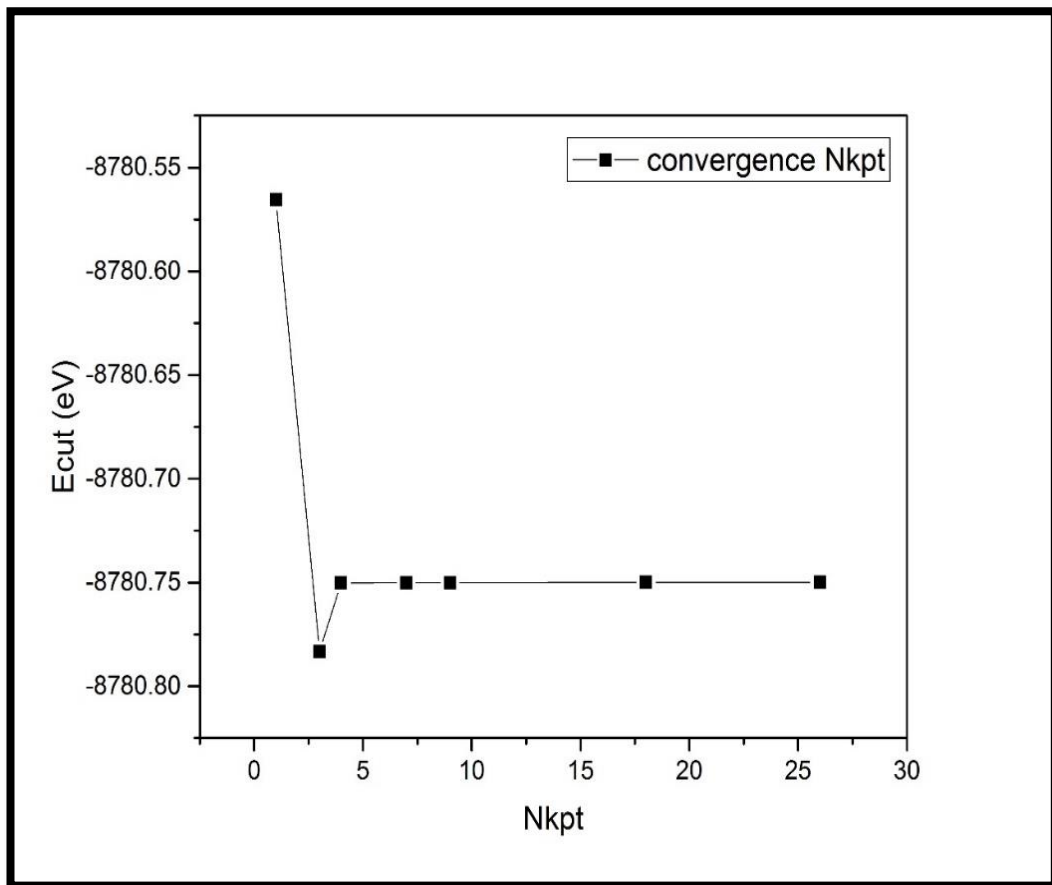


Fig. 3.2: Convergence de L'énergie totale de BaMoO4 en fonction de point K (Nkpt).

3.4. Propriétés physiques à pression nulle

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé BaMoO₄ dans la phase Scheelite à pression et à température nulle.

3.4.1. Propriétés structurales de BaMoO₄

Le composé ternaire BaMoO₄ appartient à la famille des molybdate. Dans les conditions de pression et température ambiante, ce type de matériaux cristallise dans la structure tétragonale appelée Scheelite.

La structure scheelite est caractérisée par le groupe d'espace tétragonale I41/a désigné par le N°.88 dans la liste du tableau cristallographique international, avec un nombre Z=4 [5]. La maille élémentaire contient deux motifs de la stœchiométrie BaMoO₄. Dans cette structure, les ions Mo⁺⁶ occupent des sites tétraédriques réguliers, entouré par 4 atomes d'oxygène comme plus proches voisins. Les ions Ba⁺² quant à eux présentent une coordinance de 8, les premiers voisins oxygènes forment ainsi un cube distordu avec deux distances Ba-O distinctes (voir figure.3.3).

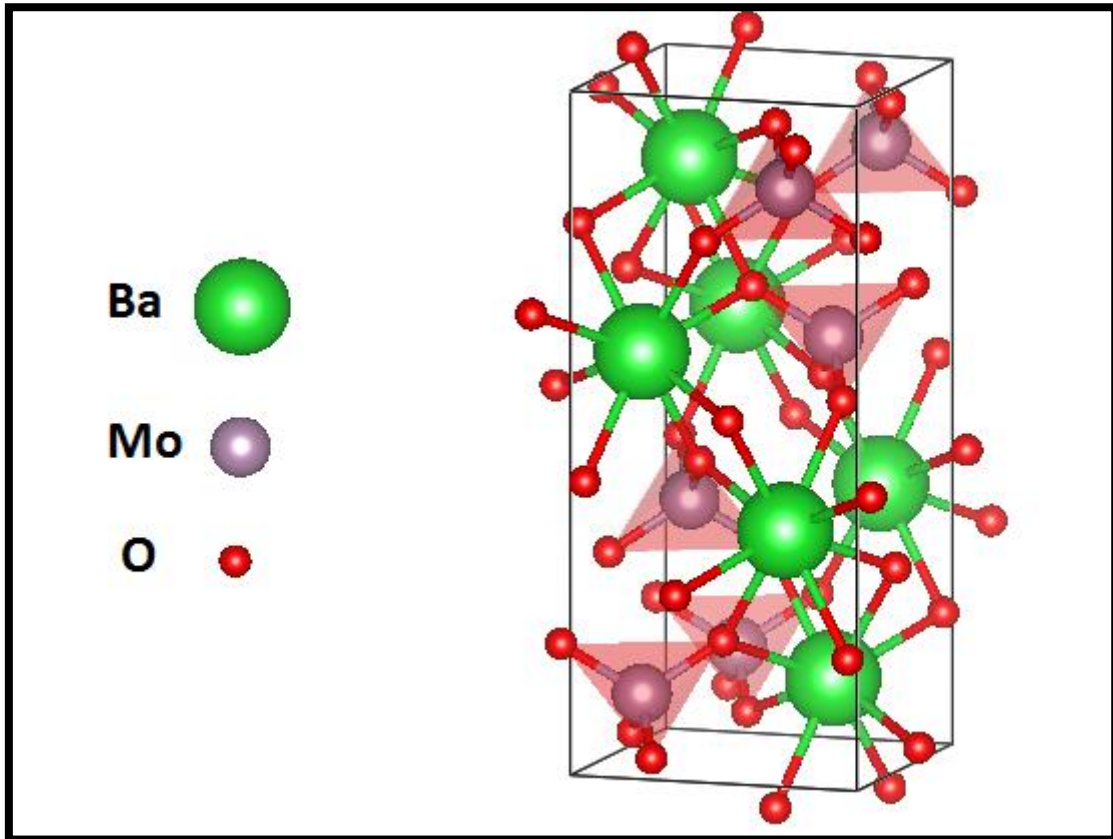


Fig.3.3 : Maille conventionnelle de la structure tétragonale (scheelite) du composé $BaMoO_4$.

Après avoir échantillonner les points K de la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque 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 paramètres internes (positions atomiques) et externes a , b , c (paramètre de maille) et les angles de la structure étudiée. Les valeurs des paramètres de la structure initiales sont celle citée dans la référence de **Panchal**[6]. Les résultats de calcul des paramètres de mailles déduites de l'étude de l'optimisation de la géométrie du composé $BaMoO_4$ dans la phase tétragonale dite scheelite, sont présentés dans le **Tableau 3.1** avec les résultats de mesure pour la comparaison. Selon les résultats obtenus, on peut observer que la déviation des valeurs des paramètres de la maille calculés est moins de 1.35% et 1.01% pour a et c , respectivement. La déviation du volume de la maille conventionnelle calculé est moins de 3.7%. Ces résultats montrent que la méthode de calcul utilisée dans ce travail est digne de confiance. Nous avons aussi calculé les positions des atomes constitutifs du composé $BaMoO_4$, les résultats sont listés dans le **Tableau 3.2** avec les valeurs expérimentales pour la comparaison. Les valeurs du tableau indiquent qu'il y a un bon accord entre le calcul et la mesure.

Tableau 3.1: les paramètres de mailles a et c (Å), le volume V (Å³), la densité de masse (g/cm³) calculés (Cal.) et mesurés (Exp.) et la déviation $d\%$ du composé BaMoO₄ à pression nulle.

	a	C	c/a	V	ρ
Exp. [6]	5,5800	12,820	2,2975	399,1686	4,9565
Cal.	5,6603	12,9614	2,2898	414,4451	4.7656
d %	1.35	1.01	0.35	3.68	3.851

Tableau 3.2: Les positions atomiques, calculées (Cal.) et mesurées (Exp.) de la structure tétragonale scheelite BaMoO₄ à pression 0 GPa.

Atomes	X		Y		Z	
	Cal.	Exp [6]	Cal.	Exp [6]	Cal.	Exp [6]
Ba	0	0	0	0	0.5	0.5
Mo	0	0	0	0	0	0
O	0.23374	0.2435	0.11769	0.1146	0.07643	0.0751

3.4.2. Propriétés électroniques

Dans le but d'explorer la structure électronique et le caractère des liaisons atomiques de BaMoO₄, nous avons calculé, à pression nulle, la structures de bandes électroniques, les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) en utilisant l'approximation GGA-PBE. La structure de bandes d'énergie calculées à pression nulle, suivant les points de hautes symétries pour le composé BaMoO₄ sont illustrée dans la [figure.3.4](#).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité. Il est clair de l'illustration [figure. 3.5](#) que la structure présente une bande interdite d'une valeur estimée par 3.99 eV se trouvant dans le même point de haute symétrie entre le maximum et le minimum de la bande de valence et la bande de conduction, respectivement. Ce résultat indique que le matériau BaMoO₄ dans la phase scheelite est un semi-conducteur à large gap direct. Il est reconnu que la GGA sous-estime la valeur du gap entre 1 et 1.5 eV [7]. Donc la valeur du gap calculé par rapport à la valeur réelle se trouve entre 4.99 eV et 5.49 eV. Ce résultat est en bon accord avec la valeur du gap mesuré égale à 4.6 eV [8].

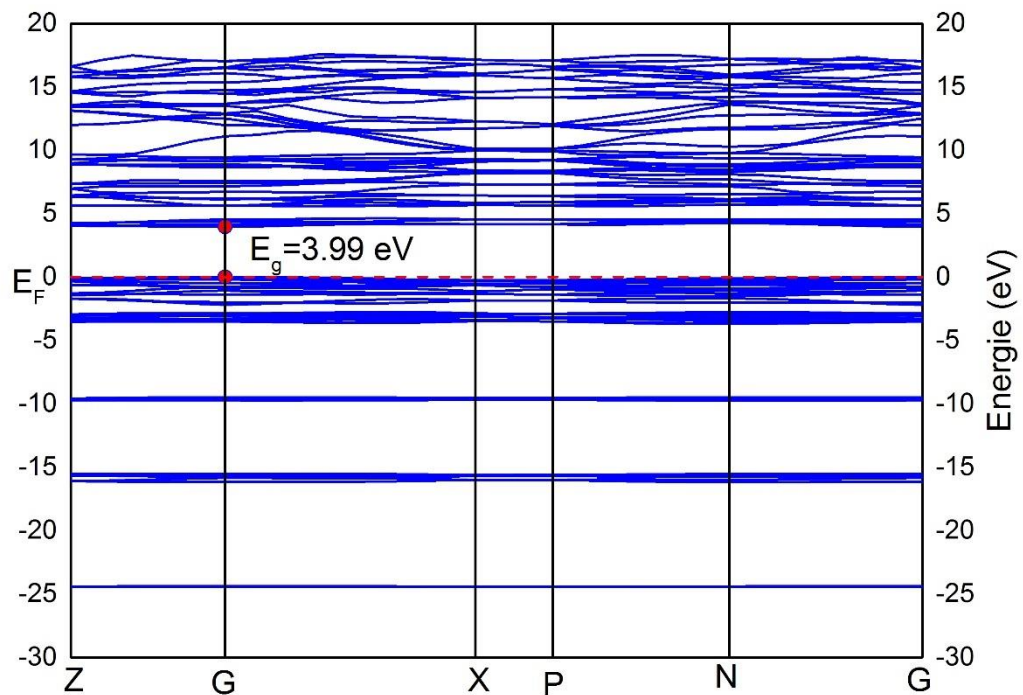


Fig. 3.4: Structure de bandes électroniques de BaMoO₄ calculées avec GGA PBE à 0 GPa.

La densité d'états électroniques, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction. Il existe des propriétés exigeant la connaissance de la densité d'états DOS ou partial PDOS, comme l'analyse des fonctions diélectriques, les propriétés de transport et la photoémission. Dans ce travail, nous avons calculé la densité d'état total et partiel à pression nulle de la structure scheelite BaMoO₄. A partir des résultats illustrés dans la [figure.3.4](#) on peut conclure le suivant

- ✓ La partie inférieure de la bande de la valence, localisée entre **-20 et -15 eV** provient des états s de atome de O avec une petite contribution des orbitales et d de Mo. L'énergie intermédiaire dans la gamme de **-15 et -5 eV** est dominée par les orbitale s p de l'atome de Ba. L'intervalle d'énergie entre **-5 eV** et le niveau de Fermi (**0 eV**) se compose essentiellement des orbital p de atome de O et des orbitales de atome de Mo avec une petite contribution des états Mo-d.
- ✓ Les bandes de conduction proche du niveau de Fermi se composent des états Mo-d est O-p.

- ✓ La bande interdite se situe entre un maximum construit des états O-p et un minimum construit des états Mo-d.

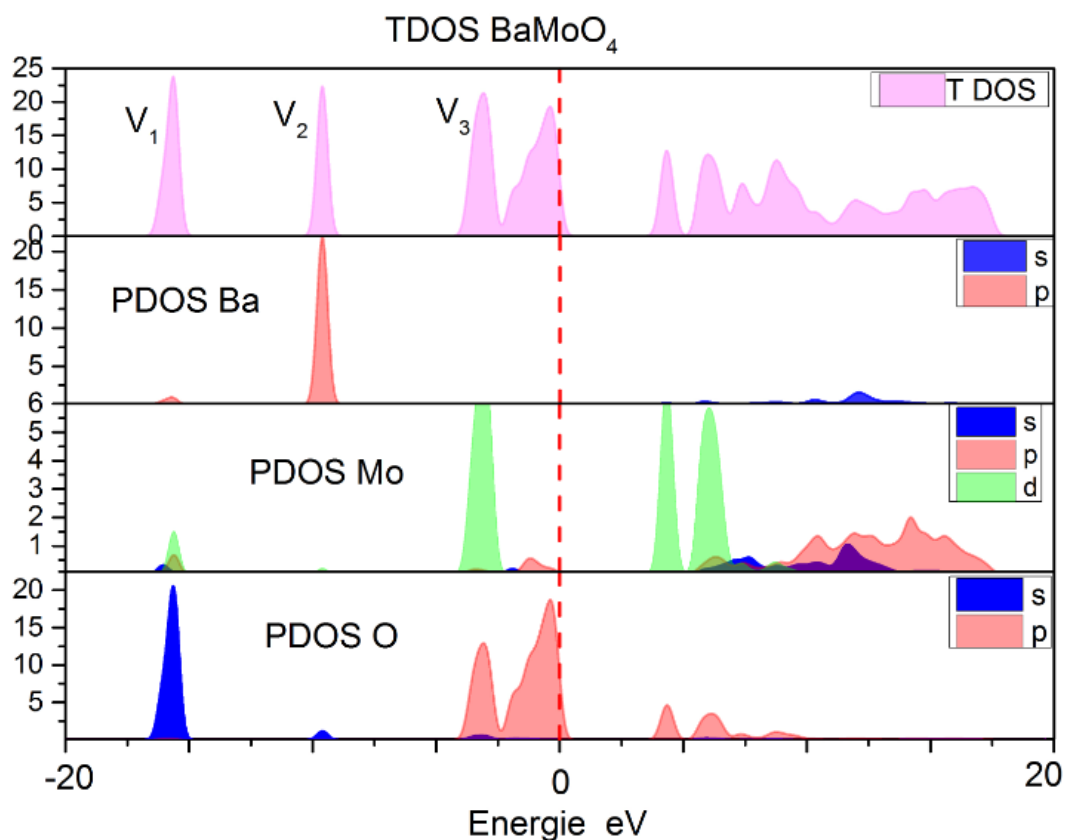


Fig. 3.5: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour $BaMoO_4$ calculées en employant la GGA PBE a pression nulle 0 GPa.

3.4.3. Nature des liaisons chimiques

Dans le [Tableau 3.3](#) sont présentées les valeurs des distances des liaisons interatomiques **Mo-O** ; **Ba₁-O** ; et **Ba₂-O** et la Population de Millikan après optimisation à pression nulle de la structure $BaMoO_4$. On remarque que les valeurs de notre calcul sont plus proches des celles données par l'expérience. Avec une marge d'erreur de 0.002% ; 0.026% et 0.024% pour **Mo-O**, **Ba₁-O** et **Ba₂-O**, respectivement. Selon la valeur de la population de Millikan, une liaison est dite covalente si la population se trouve entre [0.5 et 1], elle est ionique si la population se situe dans l'intervalle [0, 0.5]. Par conséquent, on souligne un caractère ionique faible plus proche covalent pour la liaison **Mo-O**.

Tableau.3.3 : Représente les distances des liaisons interatomiques entre Mo-O et Ba₁-O Ba₂-O et la Population de Mulliken de la structure scheelite BaMoO₄.

	EXP	Cal	d%	Population de Mulliken
Mo-O (Å)	1.778	1,7819	0.2	0.47
Ba1-O(Å)	2.745	2,8170	2.6	-0.3
Ba2-O(Å)	2.724	2,7886	2.4	-0.29

3.4.4 Propriétés élastiques

Les constantes élastiques sont déterminées à partir d'ajustement linéaire effort-contrainte selon la loi de Hooke après optimisation de la géométrie. Le tenseur d'élasticité de la structure tétragonale scheelite possède 7 composantes de constante d'élasticité qui sont : C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{16} . Nos résultats de calcul des C_{ij} du composé BaMoO₄ sont listés dans le [Tableau 3.4](#). On souligne l'absence des valeurs de mesure des C_{ij} pour le composé étudié. Donc, on considère nos résultats comme la première prédiction des propriétés élastiques du composé BaMoO₄. Selon les résultats obtenus, on peut conclure le suivant :

- ✓ Les deux constantes C_{11} et C_{33} sont très proches et leurs valeurs peut élever expliquent une grande résistivité de ce matériau à l'attraction axial.
- ✓ La valeur de la constante C_{11} est supérieure à C_{33} ce qui explique que les axes a et b sont moins compressible que l'axe c-.
- ✓ Les valeurs faibles des constante C_{44} et C_{66} qui représentent la résistance à la contrainte de cisaillement signifient que le composé BaMoO₄ représente une faible résistance au cisaillement.
- ✓ Selon les résultats représentés dans [Tableau 3.4](#), les valeurs des constantes élastiques vérifient les critères de stabilité indiqués par l'équation (1.8). Donc, le composé BaMoO₄ dans la phase scheelite est stable mécaniquement.

Tableau 3.4 : Les valeurs des modules d'élasticité C_{ij} en (GPa) calculées par la GGA-PBE pour le composé BaMoO₄ à pression nulle.

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{16}
87.513	45.200	38.632	79.135	26.138	30.291	-9.508

Nous avons établis les modules d'élasticité macroscopiques du poly-cristal étudié à partir des constantes élastiques C_{ij} on utilisant les trois approximations de Voigt [9], Reuss [10] et Hill [11]. Les résultats sont listés dans le [Tableau 3.5](#).

Le module de Young E et le coefficient de poisson ν sont reliés à B et G par les formules suivantes:

$$E = \frac{9B_0G}{3B_0 + G} \quad (3.3)$$

$$\nu = \frac{3B_0 - 2G}{2(3B_0 + G)} \quad (3.4)$$

Dont le but de classer les composés comme des matériaux fragiles ou ductiles, on a calculé le rapport B/G . un matériau est considéré fragile, si B/G est inférieur à la valeur critique 1.75, il est ductile lorsque ce rapport est supérieur à 1.75. La valeur de 2.27 du rapport B/G calculée indique que notre matériau est ductile. Le module de Young E qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation (traction ou compression) uni-axiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide. La valeur trouvée pour notre matériau est $E = 63.62 \text{ GPa}$. Le coefficient de Poisson ν , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement et prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas (incompressible). La petite valeur trouvée ($\nu=0.3082$) signifie que le volume change considérable avec la déformation.

Tableau 3.5 : Les valeurs des modules d'élasticité B , G , E et P calculées par les 3 méthodes Voigt(V), Reuss(R) et Hill(H) en (GPa) calculées par la GGA-PBE pour le composé BaMoO_4 à pression nulle et mesurés (Exp.).

	V	R	H	Exp. [6]
B	55.4545	55.0908	55.2727	56.00
G	25.2934	23.3383	24.3158	
B/G	2.1924	2.3605	2.2731	
E	65.8661	61.3514	63.6184	
ν	0.302	0.3143	0.3082	

3.5. Effet de pression sur les propriétés physiques du BaMoO_4

3.5.1. Introduction :

Dans ce paragraphe nous allons étudier le comportement des propriétés physiques calculées de BaMoO_4 , sous l'effet de pression de 0 GPa à 6 GPa . Il est reconnu que la structure scheelite du BaMoO_4 change de phase à 5.8 GPa et devient Fergusonite [6], cela justifie notre choix de pression pour se limiter à l'étude de la phase scheelite. Lors de cette étude, on a essayé d'établir

une description mathématique du comportement des paramètres physiques en fonction de la pression de ce matériau.

3.5.2. Effet de pression sur les propriétés structurales du BaMoO₄

Afin de montrer comment se comportent les paramètres de maille de la structure sous pression, la géométrie de la maille élémentaire a été calculée à des valeurs fixes de la pression allant de **0** à **6 GPa** avec un pas **1 GPa** de la phase scheelite. Où, à chaque pression, une optimisation complète des constantes du réseau est effectuée. Les résultats de calcul de l'effet de pression sur la variation des paramètres de maille **a** et **c** et le volume **V** sont illustrés dans les [figure. 3.6](#).

On peut voir clairement que l'augmentation de la pression appliquée sur la structure étudiée provoque une décroissance de la valeur du volume tétragonale comme une conséquence de la décroissance des paramètres de maille **a** et **c**. l'allure des fonctions (**a(p)**, **c(p)** et **V(p)**) présente une dépendance linéaire en fonction de la pression. Les courbes solides dans la [figure3.6](#) présentent le fite de la fonction linéaire ajusté par la méthode des moindres carrés. Les valeurs des coefficients linéaires pour les paramètres de maille en fonction de la pression de la structure tétragonale **BaMoO₄** sont présentés dans la [figure.3.6](#).

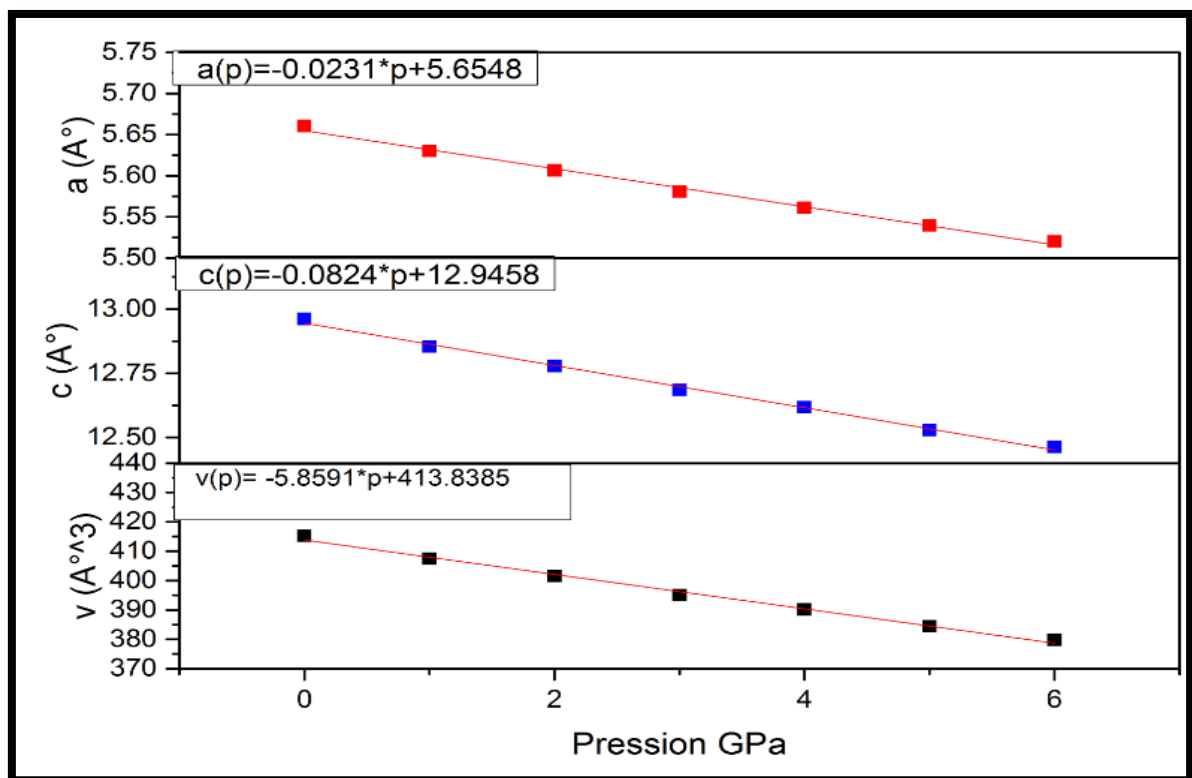


Fig.3.6 : Graphiques donnant la variation des paramètres de mailles **a** et **c** et le volume **V** en fonction de la pression calculer avec l'approche **GGA-PBE** pour la structure **BaMoO₄** dans la phase scheelite.

Pour évaluer et comparer la variation des paramètres **a** et **c**, on a aussi calculé la variation relative a/a_0 et c/c_0 en fonction de la pression **P**. La [figure.3.7](#) montre que le changement du paramètre **c** est plus importante que celle de **a**. Ce résultat reflète les valeurs des constantes élastiques C_{11} et C_{33} ($C_{33}(79 \text{ GPa}) < C_{11} (87 \text{ GPa})$). Ces résultats indiquent que les liaisons atomiques le long des directions **a**- et **b**- entre plus proches voisins sont plus fortes que ceux le long de la direction **c**-.

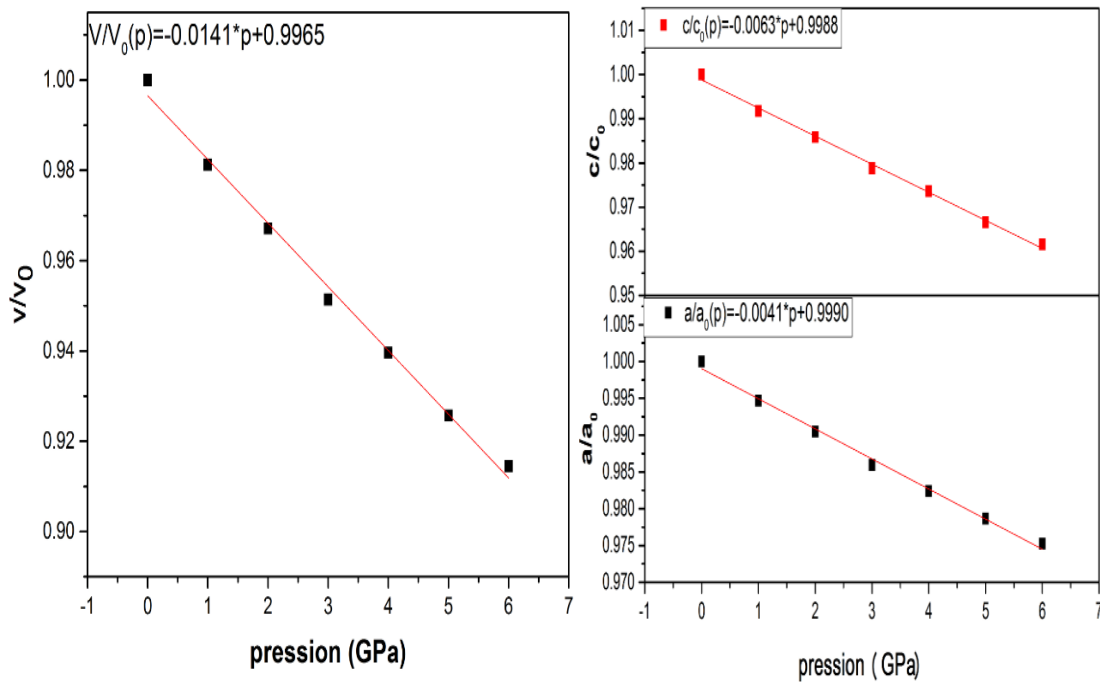


Fig.3.7 : Variation du rapport v/v_0 , a/a_0 et c/c_0 avec la pression pour la structure $BaMoO_4$ dans sa phase scheelite calculé avec l'approche GGA PBE.

Nous avons aussi obtenue des informations complémentaires sur la compressibilité des liaisons interatomiques entre proches voisins Mo-O , Ba₂-O et Ba₂-O (Voir [figure 3.8](#)). Sous l'effet de pression, la variation de la distance interatomique longue **Ba₁-O** et **Ba₂-O** est plus importante que la liaison courte **Mo-O**. Cela explique la forte liaison entre les atomes de Molybdates et les atomes d'oxygène. Par conséquent, le volume tétraédrique MoO_4 reste presque constant, et un changement du volume de la cellule est dû essentiellement au déplacement en bloc de ces volumes tétraédriques.

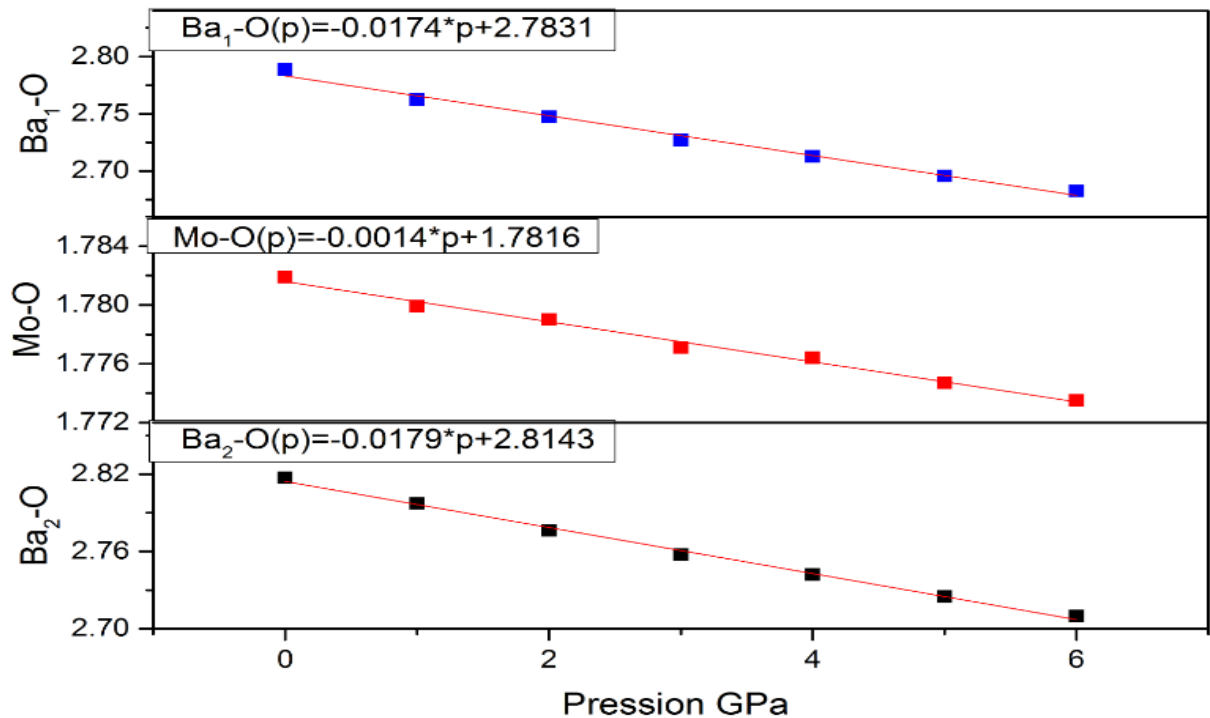


Fig. 3.8: La variation des distances des liaisons interatomiques Ba_1-O et Ba_2-O et $Mo-O$ en fonction de la pression de la structure Scheelite $BaMoO_4$.

3.5.2 comportement des propriétés électroniques sous l'effet de pression

Pour décrire l'effet de pression sur les propriétés électronique on a calculé les bandes d'énergies et la densité totale d'état des électrons à différentes pressions de 0 à 6GPa. Dans cet intervalle de pression, le composé $BaMoO_4$ conserve sa nature comme semiconducteur direct. La Figure 3.9 qui donne les TDOS à 0 Gpa et à 6 Gpa montre que les deux structures sont similaires avec un déplacement des pics vers les hautes énergies avec l'augmentation de la pression. Pour décrire le comportement quantitatif des propriétés électronique on a calculé la variation de la bande interdite avec la pression. Les résultats sont illustrés dans la Figure 3.10. La ligne continue présente le fit quadratique de la fonction $E_g(p)$. On remarque une légère variation de la valeur de la bande interdite de l'ordre de 2.4 meV. Cette faible variation s'explique par l'origine du gap qui est constitué des états p-O et d-Mo. Sachant que la liaison Mo-O est rigide (faible variation de la distance inter atomique Mo-O avec la pression).

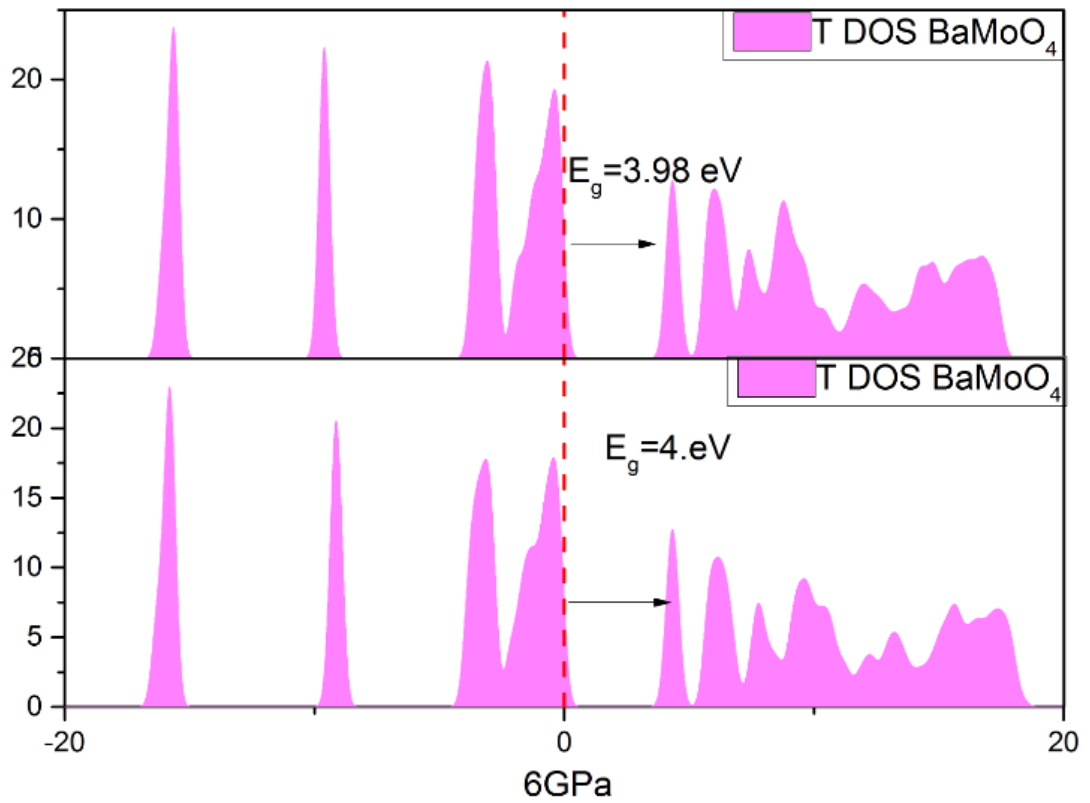


Fig.3.9 : l'effet de pression sur les densités totale d'état des électrons a 0 et 6GPa pour BaMoO₄.

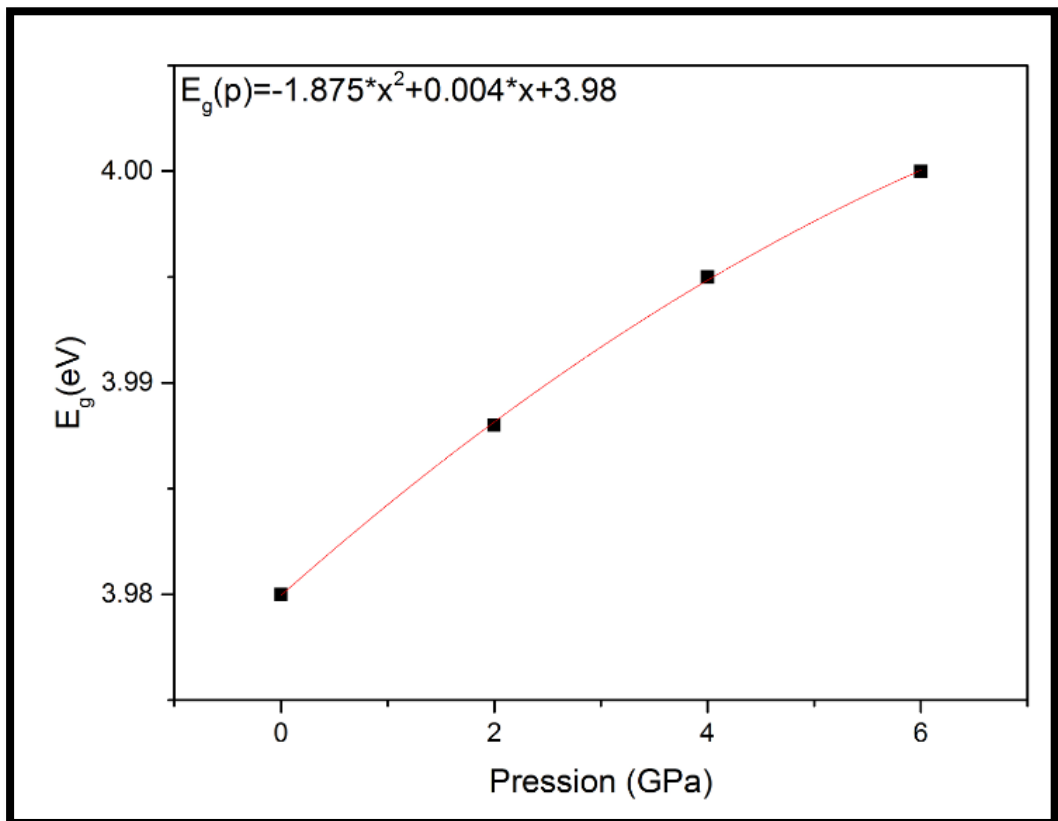


Fig.3. 10: Evolution de l'énergie du gap E_g en fonction de la pression du semi-conducteur BaMoO₄ dans la phase scheelite.

3.5.3 L'effet de pression sur les propriétés élastiques du BaMoO₄

Pour décrire le comportement élastique de la structure BaMoO₄ dans sa phase scheelite sous l'effet de la pression hydrostatique, nous avons calculé les constantes élastiques C_{ij} et les modules d'élasticité isotropes B, G et E en fonction de la pression jusqu'à 6 GPa. Les résultats obtenus sont illustrés dans les [figure 3.11](#)-et [figure 3.13](#). Les lignes continues présentent l'ajustement linéaire de la dépendance des constantes élastiques avec la pression. Les coefficients linéaires des $C_{ij}(p)$ en fonction de la pression sont calculés et reportés dans le [Tableau 3.6](#). D'après la [figure 3.11](#), on remarque que :

- ✓ Toutes les valeurs des constantes élastiques augmentent linéairement avec la pression.
- ✓ L'élasticité en longueur dans la direction -a et -b est fortement sensible à la pression car la pente de la constante élastique C_{11} est grande par rapport aux autres constantes C_{ij} .
- ✓ La constante de cisaillement C_{16} reste presque invariante dans cette phase.

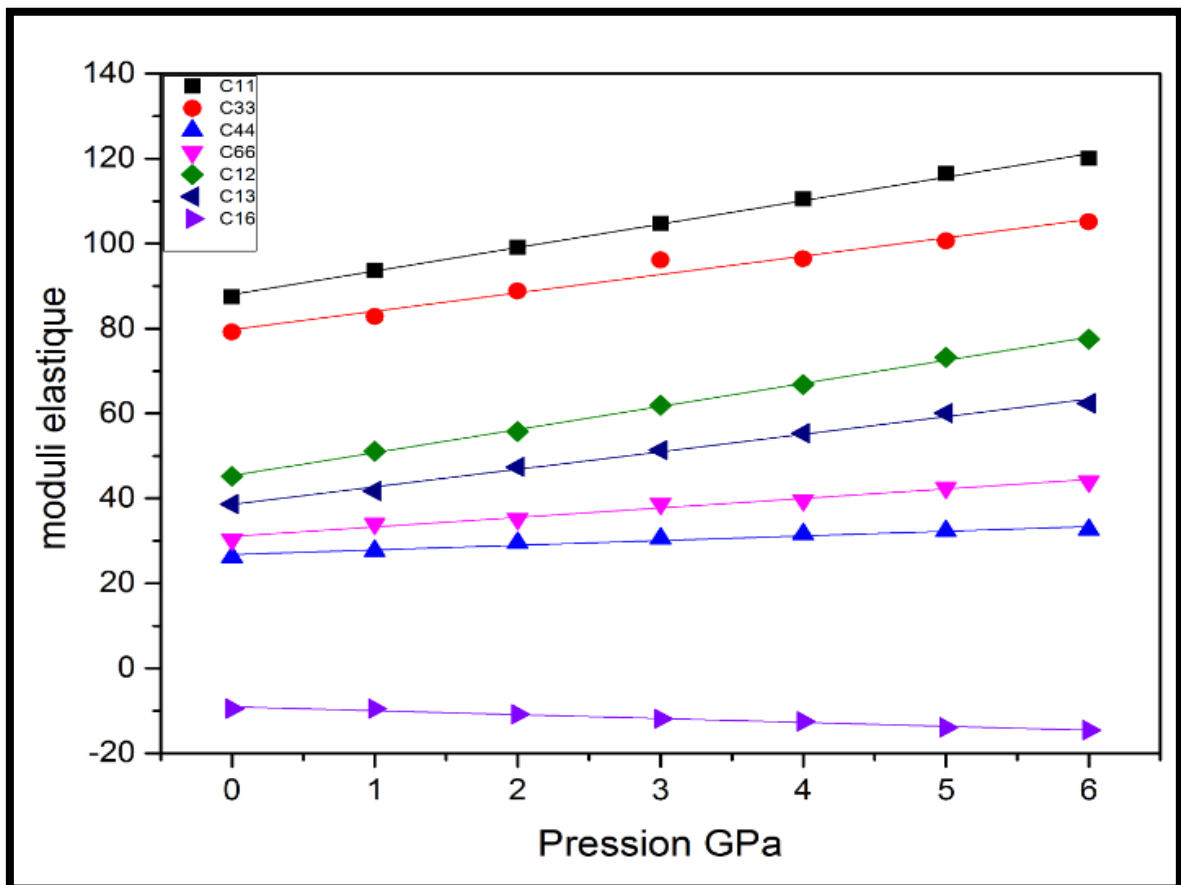


Fig. 3.11: Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour BaMoO₄. Les résultats sont obtenus avec la GGA PBE. Les lignes continues donnent le fit linéaire de la fonction

$$C_{ij}(p) = \alpha * P + \beta.$$

Tableau 3.6: valeurs des coefficients résultants du fit linéaire de la fonction pour la phase scheelite $BaMoO_4$.

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{16}
α	5.5210	4.3197	1.0973	2.2349	5.4345	4.1414	-0.9165
β	88.0245	79.7663	26.7659	31.0355	45.3692	38.566	-9.0711

3.5.5 Stabilité mécanique de $BaMoO_4$ sous pression en phase scheelite

La stabilité mécanique de la structure tétragonale sous l'effet de pression nécessite que ses 7 constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{16} réalisent les conditions de stabilité suivantes qui sont différentes par rapport aux conditions à 0 GPa [12].

$$\begin{aligned}
 M_1 &= C_{11} - p > 0 \\
 M_2 &= C_{11} - P - |C_{12} + P| > 0 \\
 M_3 &= (C_{33} - P)(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0 \\
 M_4 &= C_{44} - P > 0 \\
 M_5 &= C_{66} - P > 0 \\
 M_6 &= (C_{66} - P)(C_{11} - C_{12} - 2P) - 2(C_{16})^2 > 0 \text{ [12]}.
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

La figure 3.12 représente l'évolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure $BaMoO_4$. Les critères de stabilité mécanique M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 et M_6 sont positifs dans l'intervalle considéré pour la pression [0 ; 6] GPa. En conséquence, la structure en phase scheelite $BaMoO_4$ est stable dans au cours de cette gamme de pression.

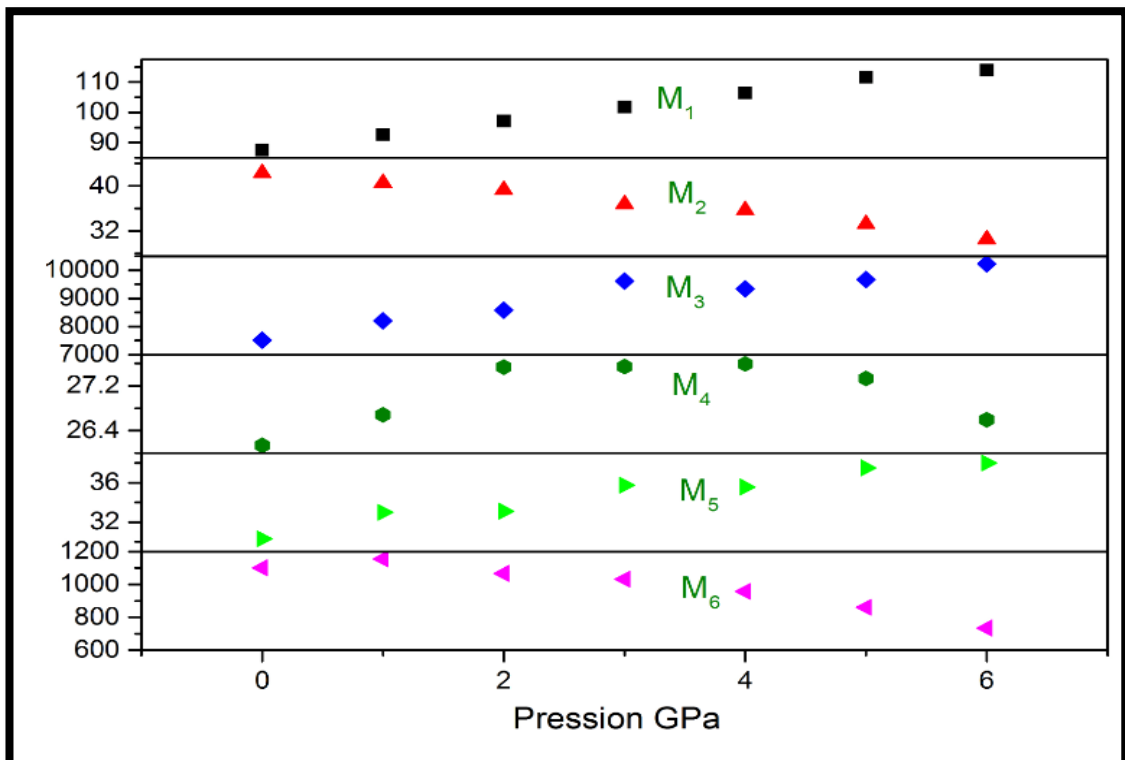


Fig. 3.12: Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure BaMoO4 dans sa phase scheelite.

L'effet de pression hydrostatique sur les modules d'élasticité isotropes **B**, **G** et **E** est effectué en calculant la variation de ces paramètres en fonction de la pression. Les diagrammes **B(p)**, **G(p)** et **E(p)** sont tracés dans la Figure 3.13. Les lignes continues donnent les résultats du lissage des fonctions **B(p)**, **G(p)** et **E(p)** avec une équation linéaire. Ici, Nous représentons la première dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité $B' = \frac{\partial B(p)}{\partial p}$ et nous proposons

ainsi une nouvelle méthode pour le calcul de la première dérivée de B au lieu des équations d'états.

La valeur obtenue de $B' = 4.68$ est en bon accord avec la valeur expérimental mesuré par *Panchal* égale à 4[13]. Selon illustration de la Fig. 3.13, on constate une augmentation quasi-linéaire des paramètres B et G et E en fonction de la pression. La variation de G en fonction de pression est moins importante que celle de B et E. La dépendance de B, E et G en fonction de la pression p est présentée dans le Tableau 3.6.

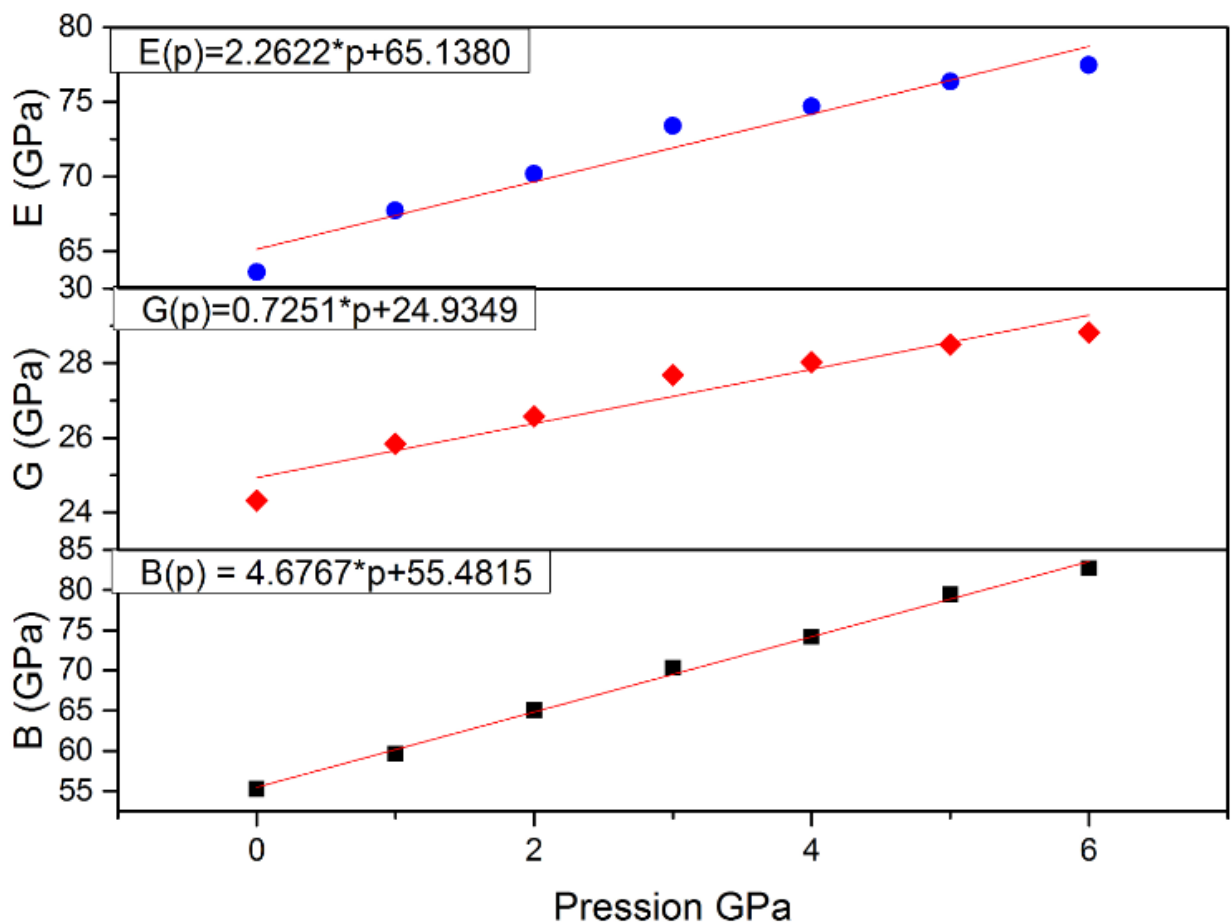


Fig.3.13 : Variation des modules d'élasticité B, G et E avec la pression pour BaMoO4. Les résultats sont obtenus avec la GGA PBE

Tableau 3.7: Les coefficients de l'équation de variation de B,G et E en fonction de pression P

$$E(P) = A * P + B$$

	<i>B</i>	<i>G</i>	<i>E</i>
<i>A</i>	4.6767	0.7251	2.2622
<i>B</i>	55.4815	24.9349	65.1380

En outre, sur la [Figure 3.14](#) nous avons tracé l'évolution du rapport B/G en fonction de la pression. Nous trouvons que la valeur de B/G augmente graduellement avec l'accroissement de la pression exercée. Le rapport B/G supérieur à la valeur ($B/G > 1.75$), et par conséquent, ceci signifie que notre matériau est ductile et devient de plus en plus ductile sous l'effet de pression de **2.27** jusqu'à **2.87** on peut remarquer cette variation important est liée à la variation des valeurs B de **55.27** GPa jusqu'à plus de **82.67** GPa.

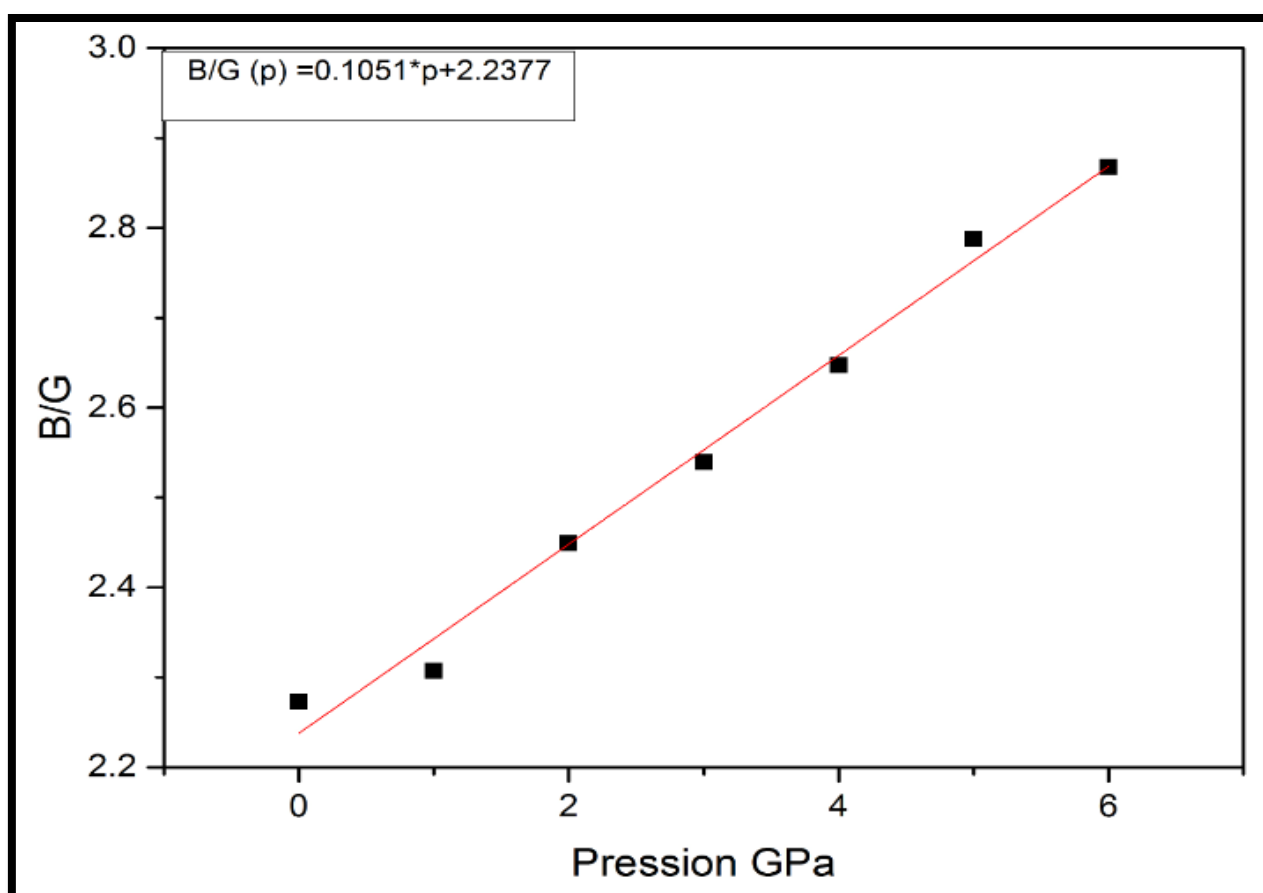


Fig.3.14: Variation des Module de B/G, en fonction de la pression, pour BaMoO4.

Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] Blasse, G. and B. Grabmaier, *Luminescent materials* 2012: Springer Science & Business Media.
- [2] Pascal, P., A. Pacault, and G. Pannetier, *Nouveau traité de chimie minérale: Titane, zirconium, hafnium, thorium, par P. Albert [et al. Vol. 9. 1963: Masson.*
- [3] Ropp, R.C., *Encyclopedia of the alkaline earth compounds* 2012: Newnes.
- [4] Jiang, X., et al., *Hydrothermal Synthesis of CdMoO₄ Nano-Particles*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(3): p. 977-979.
- [5] Varona, C., *Recherche, croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour microlasers bleu et infrarouge*, 2006, Chimie ParisTech.
- [6] OGANOV, A.R., J.P. BRODHOLT, and G.D. PRICE, *EMU Notes in Mineralogy, Vol. 4 (2002), Chapter 5, 83-170*, 2002, Eötvös University Press.
- [7] Benmakhlouf, A., *Simulation des propriétés optiques, électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi-conducteurs et/ou métalliques.*, in *Departement de Sciences exactes* 2017, Bejaia.
- [8] Khelifa, H., *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XN₂Ca₃*, 2013, Setif.
- [9] Born, M. and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon*, 1956, Oxford.
- [10] Benmakhlouf, A., et al., *Ab initio study of the mechanical and electronic properties of scheelite-type XWO₄ (X= Ca, Sr, Ba) compounds*. International Journal of Modern Physics B, 2017: p. 1750086.
- [11] Voigt, W., *Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928)*. There is no corresponding record for this reference, 1908.
- [12] Reuss, A., *Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle*. Z. Ang. Math. Mech., 1929. **9**: p. 49-58.
- [13] Hill, R., *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. **65**(5): p. 349.
- [14] Kittel, C., *Introduction à la physique de l'état solide*. 1972.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce mémoire nous avons effectué des calculs ab-initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT en utilisant approximation GGA-PBE comme implémentée dans le code CASTEP pour étudier l'effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé BaMoO₄ dans la phase scheelite. Les résultats obtenus montrent le suivant :

Les paramètres de maille a et c et le volume V de la structure étudiée à pression nulle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. L'étude des propriétés électroniques par l'analyse des bandes d'énergie et les densités d'état total et partielles indiquent que le composé BaMoO₄ est un semiconducteur à large gap direct. Le gap est dû essentiellement au maximum des états de valence O-p et le minimum des états de conduction Mo-d. Le calcul des constantes élastiques montre que le BaMoO₄ est un matériau rigide et stable mécaniquement à pression nulle selon les critères de Pugh.

Sous l'effet de pression les paramètres de mailles a , c et V diminuent et montrent une dépendance linéaire avec la pression. La distance interatomique entre proches voisins de la liaison courte Mo-O est plus rigide que celle de Ba-O. Le composé BaMoO₄ conserve sa nature de semiconducteur direct sous l'effet de pression. La variation de la valeur du gap est de l'ordre de meV, cette valeur négligeable est une conséquence de la rigidité de la liaison Mo-O. Dans la gamme d'énergie de 0 à 6 GPa, l'analyse des critères de stabilité générale indique que le composé BaMoO₄ reste stable mécaniquement.

Une dépendance linéaire avec la pression a été établie entre les paramètres de maille, les constantes élastiques C_{ij} et le module d'élasticité du composé étudié.

Nous souhaitons que ce modeste rapport apporte un plus sur le comportement des propriétés physiques du composé BaMoO₄ et fera un guide pédagogique pour les futurs étudiants de master.