

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département: Sciences de la Matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par:

TOUNSI Ibtissam

THEME

**Etude de l'effet de pression sur les propriétés
structurales, électroniques et élastiques du composé
BaWO₄ on phase scheelite**

Soutenance publique devant le Jury compose de :

Mr HALIT Mohamed	Maître de Conférences A	Président
Mr. GUEDDOUH Ahmed	Maître –assistant A	Examineur
Mr. BOUCHENAF A Mohamed	Maître –assistant A	Examineur
Mr. BENMAKHOUF Abdenour	Maître –assistant A	Encadreur
Mr. BENGHIA Ali	Doctorant	Co-Encadreur

Année universitaire 2015/2016



DEDICACES

A mon chers père

A ma chers mère

A mon chers frères : Mohamed Islam

A mes sœurs Iman, Noha Salsabil


A mon Oncle

A ma belle famille

A tous mes amis(es) et collègues de

la promotion des 2^{ème} année master

physique : 2015-2016.



Ibtissam

Remerciements

Le travail de synthèse que nécessite la rédaction d'un mémoire est difficile, mais à présent que je me retrouve face à mes remerciements, je me sens toute aussi reconnaissante. Pour m'avoir permis de mener ce modeste travail à bien, je tenais donc à remercier :

Dieu le clément qui a éclairé notre chemin vers le savoir, qui nous a donné la volonté, la santé et la chance de poursuivre et de terminer notre travail dans des bonnes conditions.

Le remerciement suivant revient bien justement à Monsieur BENMAKHLOUF Abdennour, pour qui J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance de m'avoir encadré et dirigé durant mon travail. Sa disponibilité permanente, son aide et ses compétences m'ont été d'un grand secours et soutien.

J'aimerais également remercier Monsieur BENGHIA Ali, Mr. MAABED Saïd pour l'aide précieuse qu'ils n'ont cessé de m'apporter à travers leurs documentations et leurs expériences tout le long de ce travail.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury, Mr. HALIT Mohamed Maître de Conférences A et Mr. GUEDDOUH Ahmed, Maître assistant A à l'Université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, et Mr. BOUCHENAFI Mohamed Maîtres assistant A à l'Université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

Remerciements

A tous mes collègues et amis, je leurs exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de réussite.

Liste des symboles

<p>\hbar : Constante de Planck réduite (appelée aussi Constante de Dirac)</p> <p>m_e : Masse de l'électron</p> <p>e : Charge élémentaire</p> <p>H: Hamiltonien total du cristal</p> <p>E : Energie totale propre du système</p> <p>T_N : Energie cinétique totale des noyaux</p> <p>T_e : Energie cinétique totale des électrons</p> <p>V_{e-e} : Potentiel d'interaction des électrons 2 par 2</p> <p>V_{ext} : le potentiel externe</p> <p>$V_{Ne}(\vec{r})$: Potentiel d'interaction électron-noyau</p> <p>Ψ : Fonction d'onde du système</p> <p>Ψ_e : la fonction d'onde électronique</p> <p>V_{ext} : énergie l'interaction coulombienne noyau-noyau</p> <p>ε_i : Energie d'un électron i</p> <p>Φ_i : Fonction d'onde mono-électronique pour l'$i^{ème}$ électron</p> <p>$\rho_i(\vec{r})$: Densité électronique</p> <p>$\varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots \dots \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e})$: Déterminant de Slater</p> <p>$\vec{\sigma}$: Spin électronique</p> <p>\vec{R} : Déplacement</p> <p>$V_{Hartree}(\vec{r})$: Potentiel de Hartree</p> <p>$\rho_0(\vec{r})$: Densité électronique de l'état fondamental</p>	<p>$V_{xc}(\rho(\vec{r}))$: Potentiel d'échange</p> <p>$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: Energie de XC, LDA par électron</p> <p>$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$: Energie de XC, GGA du système</p> <p>$F_{HK}[\rho_{fond}]$: La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.</p> <p>$\varepsilon_x^{LDA}(\rho)$: La contribution de l'échange</p> <p>$E_x^{PW91}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$: La fonctionnelle GGA-PW91</p> <p>n_{ent}^{i+1} : la densité de charge de l'itération (i+1)</p> <p>δ_{ij} : représente le symbole de Kronecker.</p> <p>σ : Contrainte</p> <p>[C]: Matrice des constantes élastique</p> <p>S: des complaints élastiques</p> <p>G : Module de cisaillement</p> <p>G_V : Module de cisaillement de Voigt</p> <p>G_R : Module de cisaillement de Reuss</p> <p>N_A : Nombre de l'Avogadro</p> <p>Eg : Gap d'énergie</p> <p>Nkpt : Nombre de points k</p> <p>ν : Coefficient de Poisson</p> <p>E : Module de Young</p> <p>B : Module de rigidité</p> <p>B' : Dérivé du module de rigidité</p> <p>E_{tot} : Energie totale</p>
--	---

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Les 7 réseaux cristallins	07
Tableau III.1 : Paramètre de maille de la structure scheelite BaWO ₄ a 0Gpa	48
Tableau III.2 : Les valeurs des positions atomiques des atomes Ba, W et O.....	48
Tableau III.3 : Représente les distances des liaisons interatomiques entre W-O et Ba-O et la Population de Millikan avec GGAPW91.....	51
Tableau III .4 : Les valeurs des modules d'élasticité Cij en (GPa) calculées par GGA-PW91 pour le composé BaWO ₄ a pression nulle.....	52
Tableau III.5 : Présenté le module de cisaillement (G ₀), le module de rigidité (B ₀), et le rapport B ₀ /G ₀ du composé BaWO ₄ calculé avec la GGA PW91.....	54
Tableau III.6 : Les valeurs des coefficients linéaires et quadratiques de pression des paramètres de maille a(p) et c(p) et de volume V(p) de la structure scheelite BaWO ₄	58
Tableau III.7 : La valeur de fitting de la fonction linaire Eg (p).....	62
Tableau III.8 : valeurs des coefficients résultants du fit linéaire de la fonction $C_{ij}(p) = \beta_0 + \beta_1 P$ pour la phase scheelite BaWO ₄	64
Tableau III.9 : Coefficient de pression de premier ordre B ₀ et ($B' = \frac{\partial B}{\partial P}$) tiré de l'équation B(p).....	65

Liste des figures

Figure I.1: structure cristalline des scheelites AMoO_4	04
Figure I.2: Cristal de BaWO_4 , élaboré par tirage Cozckralski).....	05
Figure I.3 : Diagramme de phase binaire et ternaire des atomes Ba-W-O.....	05
Figure I.4: Cristaux d'arsenolite As_2O_3	06
Figure I.5: Le système tétragonale	07
Figure I.6 : opérations de symétries du système tétragonale.....	08
Figure I.7 : Représentation des bandes d'énergie d'un isolant, un semi. Conducteur et un conducteur	09
Figure I.8: Structure de bande d'énergie du- gap indirect et -gap direct.....	11
Figure I.9: Les composantes du tenseur des contraintes.....	12
Figure II.1 : Représentation schématique de la construction du pseudo fonction d'onde et le pseudopotentiels.....	33
Figure II.2: Le cycle self-consistent dans le calcul de la..... fonctionnelle de densité.....	36
Figure III.1 : Convergence de l'énergie total(E_{tot}) en fonction E_{cut}	43
Figure III.2: Convergence de l'énergie totale (Etot) en fonction	44
de point Nkpt.....	
Figure III.3: La maille conventionnelle de la structure tétragonale scheelite du semi-conducteur BaWO_4 (dans les conditions ambiantes).....	46
Figure III.4 : 1 ^{er} zone de Brillions de la structure scheelite tétragonale..... du composé BaWO_4	47
Figure III.5: La structure des bandes de BaWO_4 a pression 0 GPa.....	49
Figure III.6 : Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) de BaWO_4 a pression 0 GPa.....	50
Figure.III.7: Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young avec une projection sur des plans choisis pour la structure BaWO_4	56
Figure III.8 : Graphiques montrant l'évolution des paramètres de mailles a et c et le volume V en fonction de la pression pour la structure BaWO_4	57
Figure III.9 : Variation de la proportion $\mathbf{a/a_0}$, $\mathbf{c/c_0}$ et $\mathbf{V/V_0}$ avec la pression pour la structure BaWO_4 dans sa phase scheelite calculer avec..... l'approche GGA	59

Figure III.10 : Evolution des distances interatomiques W-O et Ba-O , et le rapport de longueur en fonction de la pression du semi-conducteur..... BaWO₄ dans la phase scheelite.....	60
Figure III.11 : La structure des bandes de BaWO₄ a pression 6 GPa.....	61
Figure III. 12 : Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) de BaWO₄ a pression 6 GPa	61
Figure III. 13 : Evolution de l'énergie du gap E_g en fonction de la pression du semi-conducteur BaWO₄ dans la phase scheelite.....	62
Figure III. 14 : Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour le BaWO₄	63
Figure III.15 : Variation des modules d'élasticité B et G avec la pression pour BaWO₄ . Les résultats sont obtenus avec la GGA	64
Figure III.16 : Variation du rapport B/G des modules d'élasticité avec la pression pour BaWO₄ . Les résultats sont obtenus avec la GGA.....	65
Figure III. 17 : Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure BaWO₄ dans sa phase scheelite.....	66

Sommaire

Introduction générale.....	01
<u>Chapitre I Rappel de quelque concept théorique</u>	
I.1. Introduction	03
I.2.Présentation BaWO ₄ en phase scheelite	03
I.3. Quelques propriétés physiques des matériaux	06
I.3.1. Propriétés structurales des matériaux	06
I.3.1.1. Définition d'un cristal	06
I.3.1.2. Les systèmes cristallins	06
I.3.1.3. Les système tétragonale	07
I.3.2. Propriétés électroniques des matériaux	08
I.3.2.1. Les semi-conducteurs	10
I.3.2.2. Les semi-conducteurs à gap direct et gap indirect.....	10
I.3.3. Les propriétés élastiques des matériaux	11
I.3.3.1 Le tenseur de déformation	11
I.3.3.2. Le tenseur des contraintes	12
I.3.3.3.Loi de Hooke et tenseur d'élasticité	13
I.3.3.4. Les Modules d'élasticité	14
I.3.3.4.1. introduction	14
I.3.3.4.2. Module de Young	14
I.3.3.4.3. coefficient de Poisson	14
I.3.3.4.4. module de rigidité	14
I.3.4. Déformation isotrope et module de Voigt	15
I.3.5.Contrainte isotrope et module de Reuss	16
I.3.6.Critères de stabilité mécanique	17
Références I.....	18
<u>Chapitre II La méthode ab-initio (DFT)</u>	
II.1. Introduction.....	22
II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin	22
II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	24
II.4.Les approximations Hartree et Hartree-Fock	24

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
II.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	26
II.5.2. Les équations de Kohn-Sham	28
II.6. Le potentiel d'échange et de corrélation	30
II.6.1. Approximation de la densité locale (LDA)	30
II.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	31
II.6.2.1. La fonctionnelle GGA-PW91	31
II.7. Théorie des pseudopotentiels	32
II.7.1. implémentations pour la résolution des équations de Kohn-Sham	33
II.8. La self-consistance dans les calculs de la DFT	34
II.9. Présentation du code CASTEP	36
II.10. Définition de quelque paramètre utilisée dans le calcul	37
II.10.1. L'énergie de coupure	37
II.10.2. La grille des points k	38
Références II	39

Chapitre III Résultats et discussions

III.1. Introduction	42
III.2. Méthode et choix des paramètres de calcul	42
III.3. Les détails de calcul	42
III.2.2. étude de convergence de l'énergie de coupure E_{cut}	43
III.2. 3. Convergence de nombre des points K	43
III.3. Les Propriétés physique du BaWO_4 à pression ambiante	45
III.3.1 Propriétés structurales du BaWO_4 a pression nulle	45
III.3.2 Propriétés électronique du BaWO_4 a pression nulle	48
III.3.2.1 La structure de bandes	48
III.3.2.2. La densité d'état électronique (DOS)	49
III.3.2.4. Population de Millikan et distances interatomiques	51
III.3.2 Propriétés élastiques du BaWO_4 a pression nulle	52
III.6.1. Introduction	52
III.3.3.2. Tenseur d'élasticité	52
III.3.2.3. Les module d'élasticité	53
III.3.2.4. Propriété d'anisotropie élastique	55
III.4. Effet de pression sur les propriétés pyhsiques du BaWO_4	66

III.4.1. Introduction	65
III.4.2. Effet de pression sur les propriétés structurales du BaWO ₄	66
III.4.3. Comportement des propriétés électroniques de la structure scheelite BaWO ₄ sous l'effet de pression	60
III.4.4. l'effet de pression sur les propriétés élastiques du BaWO ₄	63
III.4.4.1 L'effet de pression sur la stabilité mécanique de la structure BaWO ₄	66
Référence III	67
Conclusion générale.....	71

Introduction générale :

Ce travail de mémoire de Master contribue à l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et élastiques du matériau semi-conducteur **BaWO₄** en phase Scheelite à température et pression ambiante. L'effet de pression jusqu'à **7 GPa** sur ces propriétés physiques est pris en compte. Cette étude théorique a été réalisée par des méthodes de calculs dite du premier principe implémentés dans le code de calcul **CASTEP**.

Le composé d'oxyde ternaire **BaWO₄** est un semi-conducteur à large Bande interdite (Large Band Gap), ce type de matériau est largement utilisé dans des applications technologiques des composants optoélectroniques et présente un large potentiel pour le développement des diodes laser. Vue ces propriétés élastiques intéressantes le **BaWO₄** peut offrir de bonnes performances en milieu hostile, par exemple à haute température.

Le présent travail est organisé comme suit :

- Le premier chapitre présente une introduction historique sur les composés orthotungstates **AWO₄** et leurs applications dans la technologie avec une brève présentation générale des propriétés physiques structurales, électroniques et élastiques de cette famille de matériaux.
- Le deuxième chapitre expose les outils théoriques utilisés pour réaliser l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques. Les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) combinée à la théorie des pseudo-potentiels pour le traitement de l'interaction électron de cœur et électron de valence. L'approximation du Gradient Généralisé (**GGA**) est utilisée pour le traitement de l'interaction électron-électron.
- Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats théoriques obtenus sur les calculs des propriétés structurales, électroniques et élastiques à pression et à température nulle. Dans cette étude, les différentes propriétés étudiées pour ce matériau investis ont été examinées sous l'effet de la pression entre **0** et **7 GPa**. Nos résultats seront présentés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux présentés dans la littérature.
- Enfin, Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale et quelques perspectives.

CHAPITRE I : **Rappelle de quelque** **concept théorique**

I.1.Introduction :

Les tungstates et les molybdates sont des composés ternaires de type AMO_4 ou A et un alcalino-terreux(Ca, Sr, Ba) et M un métal de transition hexavalent (Mo, W). 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 $CaWO_4$ était capable de le faire [1].

La demande scientifique et technologique croissante, sans cesse, de nouveaux matériaux aux caractéristiques exceptionnelles a permis la découverte de nouvelles propriétés pour le cas des matériaux ABO_4 . Au cours des dernières années, les matériaux de tungstate ($CaWO_4$, $SrWO_4$, $BaWO_4$, $PbWO_4$ et WO_4) ont été d'un immense intérêt en raison de leurs propriétés remarquables. En particulier, les composés AWO_4 type scheelite (*Figure.I.1*) possèdent des propriétés de luminescence très attractive ; par exemple, ils émettent une fluorescence brillante bleu-blanc de rayonnement ultraviolet (un trait distinctif utilisé dans la prospection et l'exploitation minière). Les AWO_4 ont plusieurs avantages par rapport à d'autres matériaux scintillants en raison de leur coefficient d'absorption relativement important de rayons X, raison pour laquelle ils sont très populaires pour détecter des rayons X dans les applications médicales [2]. Parmi d'autres applications, ces composés ont été utilisés au cours des dernières années comme des scintillateurs à l'état solide [3], des matériaux laser [4], et dans d'autres dispositifs optoélectroniques [5]. En plus, ces composés sont des matériaux prometteurs pour une nouvelle génération de scintillateurs cryogéniques pour la détection des phonons [6].

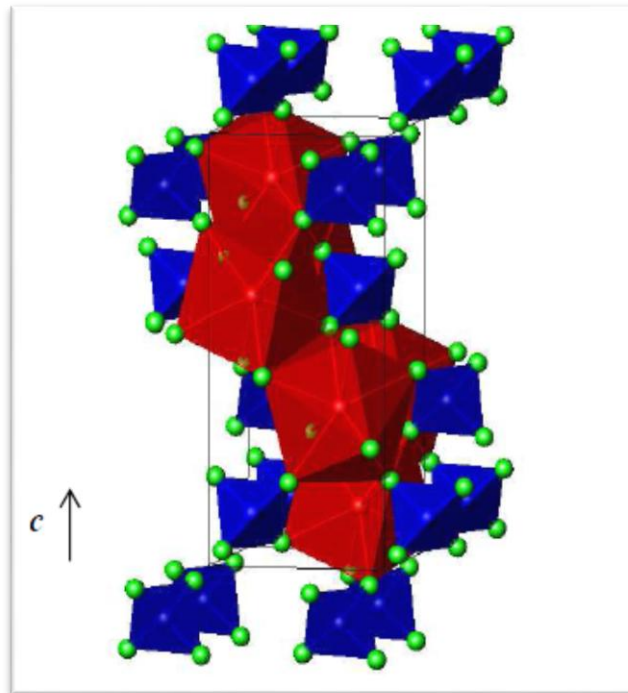
I.2.Présentation du composé $BaWO_4$ en phase scheelite :

Parmi les structures AWO_4 , le matériau $BaWO_4$ (*Figure.I.2*) occupe une place primordiale en raison de son excellente émission de photoluminescence (PL) en conséquence ce matériau est proposé être un bon candidat comme un milieu actif universel de la diffusion Raman [7, 8]. En plus, le composé $BaWO_4$ est utilisé comme un matériau laser et un scintillateur dans les détecteurs de physique des hautes énergies et conducteur ionique d'oxyde et d'autres applications électro-optiques [5, 9].

Au cours des dernières années, la littérature a rapporté la formation de baryum tungstate ($BaWO_4$) par différentes techniques, telles que: la réaction de l'état solide (solid-state reaction) [10, 11], méthode de Czochralski [12], flux de cristallisation à haute

température (high température flux crystallization) [13] hydrothermal-électrochimique [13] et la technique du sel fondu (Molten Salt) [14]. Cependant, ces méthodes ont généralement besoin de températures et de temps de réaction élevées et exige des équipements sophistiqué. Pour minimiser ces facteurs, certaines méthodes comme solvothermal [15], hydrothermale classique (CH) [16] et les précipitations [17] ont été utilisées pour synthétiser des poudres avec des températures BaWO_4 dans l'intervalle de 80 C° à 180 C° pendant des durées de 10 h à 48 h. L'observation des transitions de phase axée sur la pression dans les composés AWO_4 remonte au début des années 1960. Au cours des années 1980 -1990 un effort intensif pour découvrir les phases de haute pression des structure ABO_4 de type scheelite, parmi ces recherches on cite le travail de D. Errandonea et Al [18] qui a effectué une étude sur l'effet de pression sur les propriétés structurales on montrant que ces composé change de phase sous pression pour cristalliser dans la phase dite fergusonite.

Sous compression, le composé BaWO_4 existe en plusieurs formes telles que scheelite, wolframite fergusonite et HgMoO_4 [18-20]. Dans les conditions de température et pression ambiante, le composé BaWO_4 cristallise dans la structure Scheelite (**Figure.I.1**) caractérisée par le groupe spatial tétragonale classé $n^\circ 88$ dans la Tableau Internationale de Cristallographie. Un premier changement de phase aura lieu à une valeur de pression d'environ 7 GPa.



FigureI.1: structure cristalline des scheelites AWO_4 . Les polyèdres de coordination des ions de transition M sont en bleu et ceux des alcalin – terreux A en rouge.



Figure I.2 : Cristal de BaWO_4 , élaboré par tirage Cozckralski [21].

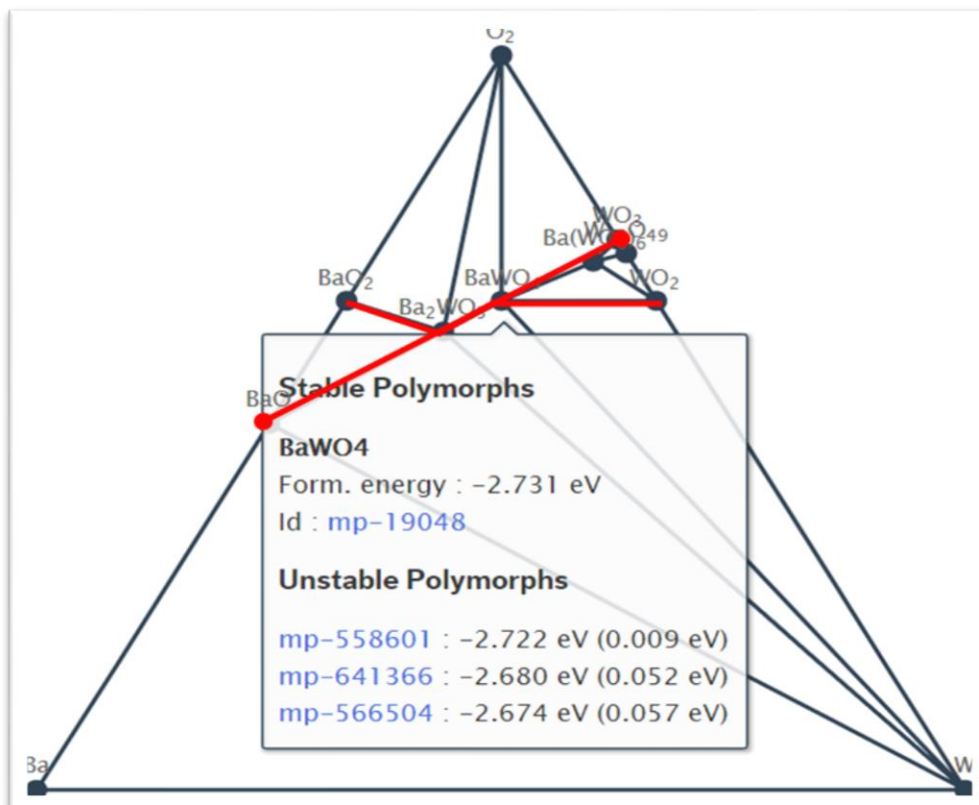


Figure I.3 : Diagramme de phase binaire et ternaire des atomes Ba-W-O

Le diagramme de phase binaire et ternaire de BaWO_4 montre que le mélange de deux matériaux binaire pour la réaction chimique de BaWO_4 sont les WO_3 et le BaO , C.-à-d. la réaction chimique est : $\text{BaO} + \text{WO}_3 = \text{BaWO}_4$ d'un part et de mélange de BaO_2 et WO_2 C.à-d. $\text{BaO}_2 + \text{WO}_2 = \text{BaWO}_4$ d'autre part, les deux avec une énergie de formation de -2.731eV [site : materialsproject.org].

I.3. Quelques propriétés physiques des matériaux :

I.3.1. Propriétés structurales des matériaux :

I.31.1. Définition d'un cristal :

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.



Figure I.4: Cristaux d'arsenolite As_2O_3 (White Caps mine Nye County, Nevada).

I.3.1.2. Les systèmes cristallins :

La description d'un cristal se fait en utilisant un système de trois axes de coordonnées caractérisé par les longueurs \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{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.I.1** :

Tableau I.1 : Les 7 réseaux cristallins :

Paramètres	Polyèdre	Système cristallin
$a \neq b \neq c$ α, β et γ quelconques	Parallélépipède quelconque	Triclinique
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ γ quelconque	Prisme droit à base parallélogramme	Monoclinique
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Parallélépipède rectangle	Orthorhombique
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ quelconques	Rhomboèdre	Rhomboédrique
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Prisme droit à base carrée	Quadratique
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$	Prisme droit à base losange à $2\pi/3$	Hexagonal
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	Cube	Cubique

I.3.1.3. Les système tétragonale :

La structure $BaWO_4$ cristallise dans la phase tétragonale scheelite. Dans une structure à symétrie tétragonale, tous les trois axes sont perpendiculaires, dont deux sont égaux en longueur (a et b) et un axe (c) différent en longueur (plus court ou plus long) ($a = b \neq c$) et ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

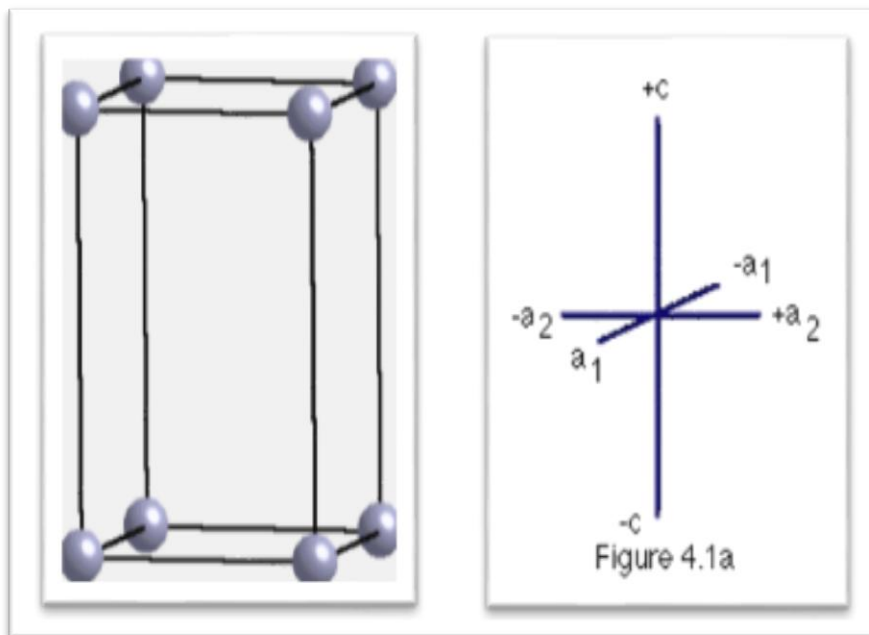


Figure I.5 : Le système tétragonale ($a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

Cette structure 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

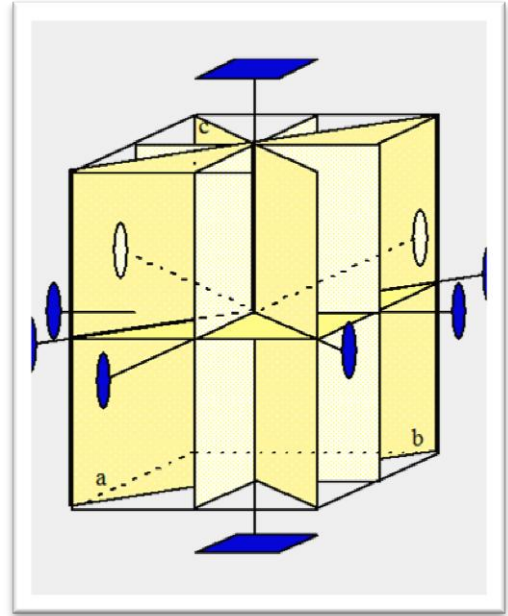


Figure I.6 : les opérations de symétries du système tétragonale.

I.3.2. Propriétés électroniques des matériaux :

Par leurs propriétés électriques, les matériaux peuvent être classés en trois groupes:

- ✓ Les conducteurs, matériau qui conduit aisément le courant électrique.
- ✓ Les isolants, matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales.
- ✓ les semi-conducteurs, un matériau se situant entre le conducteur et l'isolant. Il n'est ni un bon conducteur ni un bon isolant.

Les propriétés électriques d'un matériau sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande.

Dans un solide cristallin, les électrons occupent des états quantiques ayant la symétrie du cristal. Chacun de ces états est caractérisé par une énergie et l'ensemble des énergies accessibles par les électrons est appelé le spectre. Pour tous les solides cristallins ce spectre est constitué de plusieurs bandes d'énergies accessibles et séparées par des *bandes interdites*. En raison du principe d'exclusion de Pauli, les électrons d'un cristal se répartissent sur des états quantiques distincts. À basse température et à température ambiante, tous les états de basse énergie sont occupés ; les bandes se remplissent ainsi par niveaux d'énergies croissants. Les états de plus basse énergie correspondent aux niveaux atomiques des électrons, qui restent

localisés autour de chaque atome. Des états de plus haute énergie sont affectés par la présence des autres atomes, et les électrons contribuant à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins) ont une énergie dans une bande appelée *bande de valence*. À l'opposé, les états d'énergie supérieure sont délocalisés et appartiennent à la *bande de conduction*. Les électrons occupant cette bande sont appelés électrons de conduction, ou électrons libres.

Par leurs propriétés électriques, les matériaux peuvent être classés en trois groupes: les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. La distinction entre un conducteur, un semi-conducteur et un isolant dépend de la forme de la structure de bande **Figure I.7** :

- ✓ Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.
- ✓ Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court « gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives.
- ✓ Dans un isolant cette valeur est si grande (aux alentours de **6 eV** pour le diamant par exemple) que les électrons ne peuvent passer de la bande valence à la bande de conduction : les électrons ne circulent pas dans le solide.

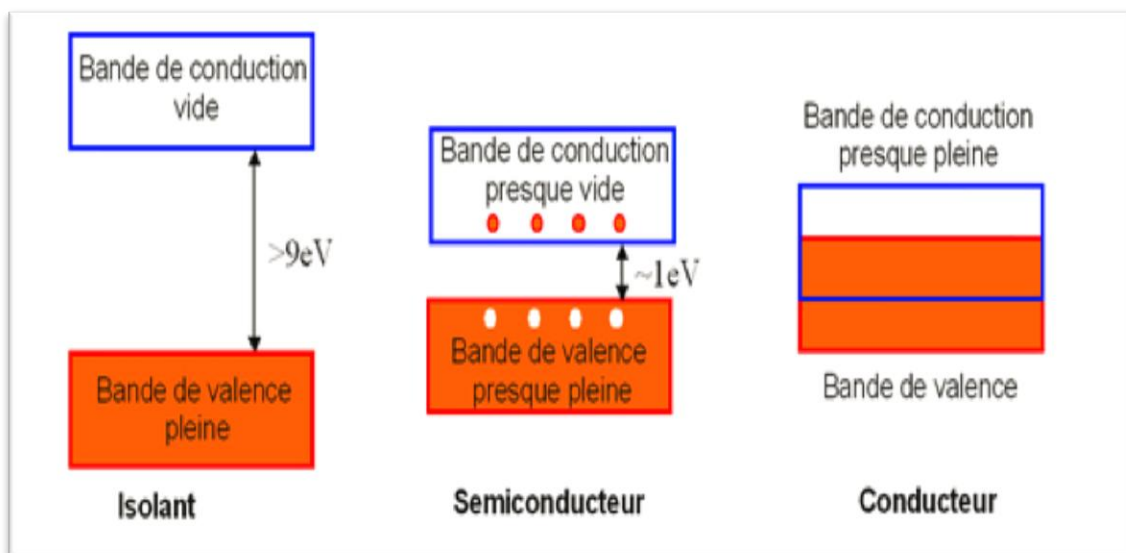


Figure .I.7 : Représentation des bandes d'énergie d'un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.

Dans le paragraphe suivant on s'intéresse au cas des semi-conducteurs qui caractérisent notre composé **BaWO₄**.

I.3.2.1. Les semi-conducteurs :

Un semi-conducteur est un matériau se situant entre le conducteur et l'isolant. Un semi-conducteur à l'état pur (intrinsèque) n'est pas un bon conducteur ni un bon isolant. Les éléments uniques les plus utilisés pour les semi-conducteurs sont le Silicium, le Germanium et le carbone [22].

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, dans les semi-conducteurs la valeur du gap est plus petite que celle des isolants (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium). Si on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau.

I.3.2.2. Les semi-conducteurs à gap direct et gap indirect:

Le gap d'un semi-conducteur est, par définition, la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction (BC) et le maximum absolu de la bande de valence (BV). Les structures de bande représentées dans la figure I.8 font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteurs :

- ✓ Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV) sont situés en des points différents de l'espace des k .
- ✓ Les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $\mathbf{k}=\mathbf{0}$).

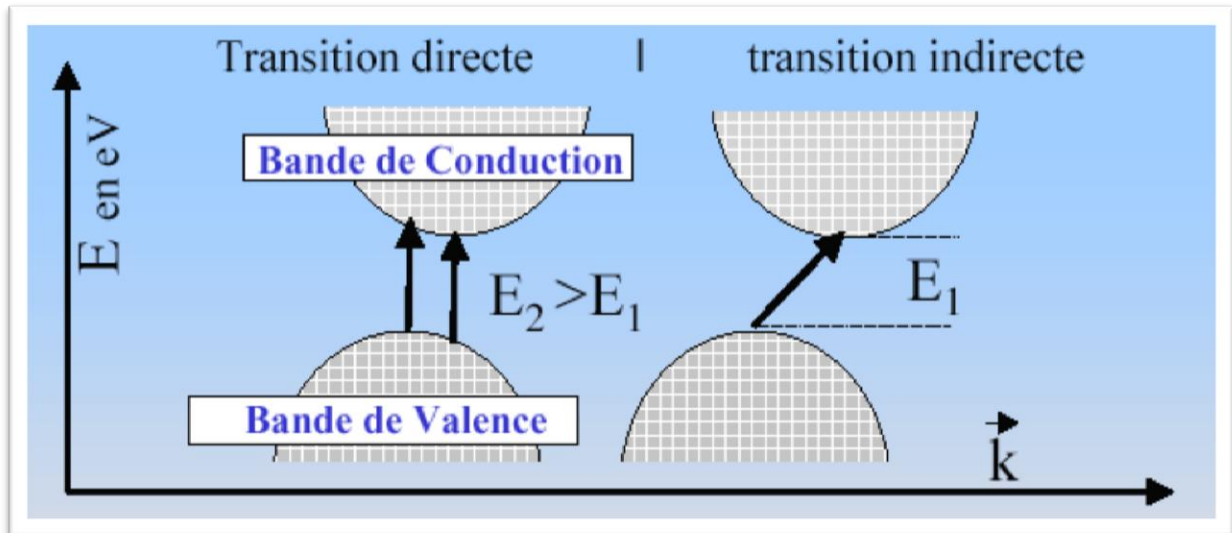


Figure.I.8: Structure de bande d'énergie du- gap indirect et -gap direct.

I.3.3. Les propriétés élastiques des matériaux :

I.3.3.1 Le tenseur de déformation :

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [23]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos de l'objet pour laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Les éléments du tenseur des déformations ϵ_{ij} sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial X_j} + \frac{\partial U_j}{\partial X_i} \right) \quad (\text{I.1})$$

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

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{XX} & \epsilon_{XY} & \epsilon_{XZ} \\ \epsilon_{XY} & \epsilon_{YY} & \epsilon_{YZ} \\ \epsilon_{XZ} & \epsilon_{YZ} & \epsilon_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (\text{I.2})$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions \mathbf{x} , \mathbf{y} ou \mathbf{z} alors que les déformations notées $\epsilon_{XY}, \epsilon_{XZ}, \epsilon_{YZ}$ représentent les variations d'angles entre les axes $\mathbf{O}_X, \mathbf{O}_Y, \mathbf{O}_Z$. Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

L'allongement relatif $\frac{\delta l}{l}$ mesuré dans une direction quelconque indiquée par le vecteur unitaire $\vec{d} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ est donné par le calcul ci-dessous:

$$\frac{\delta I}{I(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \begin{pmatrix} \varepsilon_{XX} & \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{XZ} \\ \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{YY} & \varepsilon_{YZ} \\ \varepsilon_{XZ} & \varepsilon_{YZ} & \varepsilon_{ZZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (\text{I.3})$$

I.3.3.2. Le tenseur des contraintes :

La contrainte est, par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes noté σ est également représenté par une matrice 3×3 symétrique, comme le tenseur des déformations.

σ_{ij} représente le tenseur des contraintes. Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale à la facette sur laquelle s'applique la force (figure I.9).

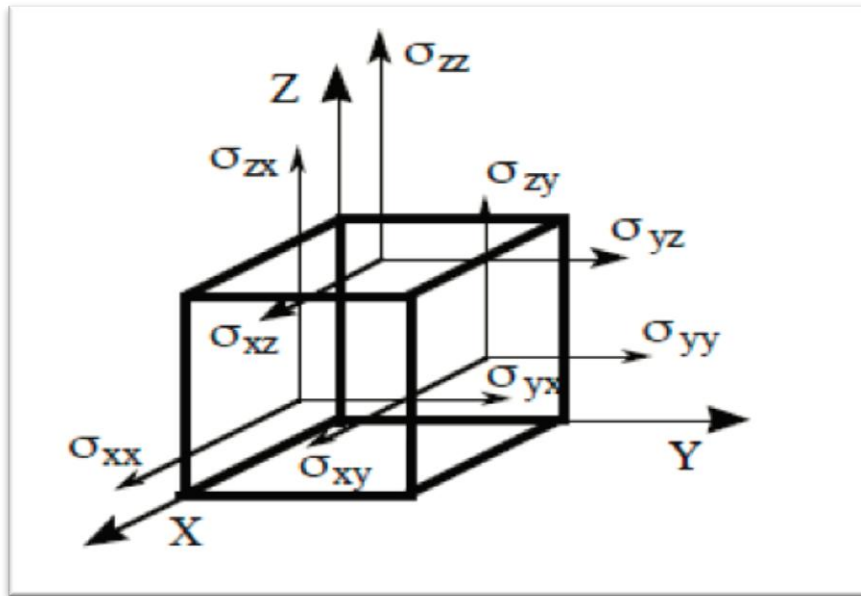


Figure.I.9: Les composantes du tenseur des contraintes.

Les composantes σ_{ij} sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette aux différentes faces du cube. Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles puisque elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume.

I.3.3.3. Loi de Hooke et tenseur d'élasticité :

La loi de Hook [24] établit que, dans un solide élastique et pour des faibles déformations, la déformation est directement proportionnelle aux contraintes appliquées. Si l'on reste en dessous de la limite élastique, les déformations subies par un cristal sont réversibles.

Cela implique que le tenseur des déformations d'un cristal peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire appelée loi de Hooke.

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{I.4}$$

Où C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques, avec i, j, k et l varient de 1 à 3.

Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations font que ce tenseur de rang 4 se ramène généralement à une matrice $C_{\alpha\beta}$ **6x6** (en notation de Voigt) [25]:

Notation tensorielle	xx	Yy	Zz	Yz	Xz	Xy
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations deviennent des vecteur σ_α et ε_β et la loi de Hooke s'exprime alors :

$$\sigma_\alpha = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_\beta \tag{I.5}$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{32} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{32} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \tag{I.6}$$

Les $C_{\alpha\beta}$ représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui est réduit maintenant à une matrice 6×6 , possédant 36 coefficients. Des considérations sur le travail et l'énergie permettent de ramener ce nombre à **21** (cette matrice de 6×6 éléments est symétrique). La symétrie du cristal diminue aussi le nombre de paramètres indépendants. Par exemple, pour les matériaux de symétrie tétragonale, il n'y a que sept éléments indépendants non nul. Dans ce cas, la matrice C s'écrit

$$C_{(\alpha\beta)} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ C_{16}-C_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{I.7})$$

I.3.3.4. Les Modules d'élasticité :

I.3.3.4.1. introduction :

Le module d'élasticité (souvent appelé « module élastique ») est une grandeur intrinsèque d'un matériau, définie par le rapport de la contrainte à la déformation élastique provoquée par cette contrainte. La déformation est exprimée comme une grandeur sans dimension. L'unité pratique souvent usitée du module est le MPa.

Le comportement élastique d'un matériau homogène isotrope et linéaire est caractérisé par deux modules (ou constantes) d'élasticité indépendants. Le tableau nommé « Formules de conversion » en bas de page indique les relations des paires de modules d'élasticité, sur un total de six modules : E , G , K , M , ν et λ . L'utilisation des relations données nécessite cependant des corrections qui sont données dans la littérature.

I.3.3.4.2. Module de Young :

Les tenseurs déformations et contraintes sont utiles pour la description de la réaction d'un solide à une charge externe. Dans l'expression la plus simple, nous supposons que seulement une contrainte normale agit dans la direction X . La déformation du solide ϵ_{xx} est linéairement lié à la contrainte σ_{xx} par [26] :

$$\epsilon_{xx} = \frac{1}{E} \sigma_{xx} \quad (\text{I.8})$$

E est une constante connue comme le module de Young, module élastique ou encore module de rigidité. Il représente l'aptitude d'un matériau à se déformer de façon élastique sous l'action d'une contrainte. Sa valeur est liée à l'intensité des liaisons atomiques.

I.3.3.4.3. coefficient de Poisson :

Observons un même volume d'un matériau isotrope sollicité suivant trois directions orthogonales. Une déformation proportionnelle à la contrainte appliquée est observée dans la

direction de traction. Dans les deux autres directions perpendiculaires, le matériau se rétracte proportionnellement à l'allongement subi dans la direction de traction. Le coefficient de proportionnalité ν est appelé **coefficient de Poisson**

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \quad (\text{I.9})$$

I.3.3.4.4. Module de rigidité :

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 [27]:

$$B = -V_0 \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{V=V_0} \quad (\text{I.10})$$

Comme nous travaillons ici à température T constant, on appelle B aussi **module de rigidité Isotherme** ou encore **module de compressibilité**. B permet de quantifier la réponse du solide à un changement de pression, c'est une quantité clé du matériau, qui intervient dans son équation d'état. Cependant, la dérivée suivant V n'est pas bien définie car on peut la faire selon des chemins différents.

I.3.4. déformation isotrope et module de Voigt :

On peut calculer B en imposant une déformation isotrope. Nous prenons donc :

$$\varepsilon_{KL} = \varepsilon \delta_{KL} \quad (\text{I.11})$$

Où δ_{kl} est le symbole de Kronecker. L'équation I-6 nous donne :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon \delta_{kl} = \sum_k C_{ijkk} \varepsilon \quad (\text{I.12})$$

La pression P est par définition :

$$P = -\frac{1}{3} \sum_k \sigma_{ij} \quad (\text{I.13})$$

Donc

$$P = -\frac{1}{3} \sum_{ik} C_{iikk} \varepsilon \quad (\text{I.14})$$

Lorsque le matériau de volume V_0 est soumis à la pression P (ou une contrainte σ), Il est soumis à une déformation isotrope $\varepsilon = \varepsilon_{ii}$ dans les trois directions de l'espace. Son volume

devient $V=V_0+\Delta V$. L'approximation linéaire du premier ordre en ϵ_{ii} permet d'écrire :

$$V + \Delta V = V_0(1 + \sum_k \epsilon_{ii}) \quad (\text{I.15})$$

$$V = V_0(1 + 3\epsilon) \frac{\partial V}{\partial \epsilon} = 3 V_0 \quad (\text{I.16})$$

On en déduit que :

$$B = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V} = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V} \frac{\partial \epsilon}{\partial V} = \frac{1}{9} \sum_{ik} C_{iikk} \quad (\text{I.17})$$

Ce module de rigidité ainsi exprimé, est appelé module de Voigt. Il est écrit sous la forme explicite suivante :

$$B_V = \frac{1}{9} \sum_{ik} C_{iikk} = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) \quad (\text{I.18})$$

I. 3.5. Contrainte isotrope et module de Reuss :

On peut aussi calculer B en imposant une contrainte isotrope [28] :

$$\sigma_{kl} = -P \delta_{kl} \quad (\text{I.19})$$

La relation linéaire entre la déformation ϵ et la contrainte est donnée par la relation :

$$\epsilon_{ij} = \sum_{ik} S_{ijkl} \sigma_{ijkl} = -P \sum_{ik} S_{ijkl} \quad (\text{I.20})$$

Ce module de rigidité est appelé **module de Reuss** et on l'écrit :

$$\frac{1}{B_R} = \sum_{ik} S_{ijkk} = S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (\text{I.21})$$

Il montre que le module de rigidité B d'un solide polycristallin est forcément compris entre ces deux limites ; le module de Voigt étant la limite supérieure et le module de Reuss la limite inférieure

$$B_R \leq B \leq B_V \quad (\text{I.22})$$

Le module de Young et le coefficient de poisson sont calculé par :

$$\begin{cases} E = \frac{9BG}{(3B+G)} \\ V = \frac{3B/2-G}{3B+G} \end{cases} \quad (\text{I.23})$$

Pour la symétrie **Tétragonale** on a les formules qui nous permettent de calculer le module de cisaillement ainsi que le module de rigidité données par les relations :

$$\begin{cases} G_R = \frac{15}{4(S_{11}+S_{22}+S_{33}-S_{12}-S_{23}-S_{13})+(S_{44}+S_{55}+S_{66})} \\ G_V = \frac{c_{11}+c_{22}+c_{33}-c_{12}-c_{23}-c_{13}}{15} + \frac{c_{44}+c_{55}+c_{66}}{5} \end{cases} \quad (\text{I.24})$$

Le module de rigidité pour le système tétragonale est :

$$\begin{cases} B_V = \frac{(c_{11}+c_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \\ B_R = \frac{1}{(2S_{11}+S_{33})+2(2S_{13}+S_{12})} \end{cases} \quad (\text{I.25})$$

I.3.6. Critères de stabilité mécanique :

L'un des types les plus communs des instabilités dans les cristaux est l'instabilité dite mécanique. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [29, 30], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes 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. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [30, 31]. Dans le cas d'un système tétragonale, la stabilité mécanique nécessite que les sept constantes élastiques C_{11} C_{33} C_{12} C_{13} C_{44} C_{66} et C_{16} indépendantes, obéissent aux conditions de Born suivantes [32] :

✓ A pression nulle :

$$(C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}) > 0 ; C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 ; 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \quad (\text{I.26})$$

✓ A pression différent de zéro :

$$\begin{aligned} M1 = C_{11} - P > 0 ; M2 = C_{11} - P - |C_{12} + P| > 0 ; M3 = (C_{33} - P)(C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0 ; \\ M4 = C_{44} - P > 0 ; M5 = C_{66} - P > 0 ; M6 = (C_{66} - P)(C_{11} - C_{12} - 2P) - 2(C_{16})^2 > 0 \end{aligned} \quad (\text{I.27})$$

Références :

- [1] G. Blasse and B. Grabmaier, *Luminescent materials*: Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] S. Chernov, R. Deych, L. Grigorjeva, and D. Millers, "Luminescence and Transient Optical Absorption in CdWO₄," in *Materials Science Forum*, 1997, pp. 299-302.
- [3] A. Annenkov, M. Korzhik, and P. Lecoq, "Lead tungstate scintillation material," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 490, pp. 30-50, 2002.
- [4] N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier, and C. Wyon, "Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO₄ and NaGd(WO₄)₂," *Applied Physics B*, vol. 63, pp. 593-598, 1996.
- [5] M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, V. Babin, A. Stolovich, S. Zazubovich, and M. Bacci, "Excitonic emission of scheelite tungstates AWO₄ (A= Pb, Ca, Ba, Sr)," *Journal of luminescence*, vol. 87, pp. 1136-1139, 2000.
- [6] G. Angloher, M. Bruckmayer, C. Bucci, M. Bühler, S. Cooper, C. Cozzini, P. DiStefano, F. Von Feilitzsch, T. Frank, and D. Hauff, "Limits on WIMP dark matter using sapphire cryogenic detectors," *Astroparticle Physics*, vol. 18, pp. 43-55, 2002.
- [7] H. Zhang, T. Liu, Q. Zhang, X. Guo, M. Song, and J. Yin, "First-principles study on electronic structures and color centers in BaWO₄ crystal with barium vacancy," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, pp. 1538-1543, 2009.
- [8] A. Benmakhlof and A. Bentabet, "First Principles Study of Structural and Elastic Properties of BaWO₄ Scheelite Phase Structure under Pressure," *elastic*, vol. 4, p. 5.00.
- [9] C. Zhang, X. Zhang, Q. Wang, S. Fan, X. Chen, Z. Cong, Z. Liu, Z. Zhang, H. Zhang, and F. Su, "Efficient extracavity Nd: YAG/BaWO₄ Raman laser," *Laser Physics Letters*, vol. 6, pp. 505-508, 2009.
- [10] L. Ivleva, I. Voronina, P. Lykov, L. Y. Berezovskaya, and V. Osiko, "Growth of optically homogeneous BaWO₄ single crystals for Raman lasers," *Journal of Crystal Growth*, vol. 304, pp. 108-113, 2007.
- [11] D. Ran, H. Xia, S. Sun, Z. Ling, W. Ge, and H. Zhang, "Thermal conductivity of BaWO₄ single crystal," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 130, pp. 206-209, 2006.

- [12] A. Chauhan, "Czochralski growth and radiation hardness of BaWO₄ crystals," *Journal of crystal growth*, vol. 254, pp. 418-422, 2003.
- [13] W.-S. Cho and M. Yoshimura, "Hydrothermal, hydrothermal-electrochemical and electrochemical synthesis of highly crystallized barium tungstate films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, p. 1216, 1997.
- [14] P. Afanasiev, "Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals," *Materials Letters*, vol. 61, pp. 4622-4626, 2007.
- [15] C. Zhang, E. Shen, E. Wang, Z. Kang, L. Gao, C. Hu, and L. Xu, "One-step solvothermal synthesis of high ordered BaWO₄ and BaMoO₄ nanostructures," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 96, pp. 240-243, 2006.
- [16] F. Zhang, S.-P. Yang, H.-M. Chen, Z.-H. Wang, and X.-B. Yu, "The effect of an anionic starburst dendrimer on the crystallization of BaWO₄ under hydrothermal reaction conditions," *Journal of Crystal Growth*, vol. 267, pp. 569-573, 2004.
- [17] X. Wang, H. Xu, H. Wang, and H. Yan, "Morphology-controlled BaWO₄ powders via a template-free precipitation technique," *Journal of Crystal Growth*, vol. 284, pp. 254-261, 2005.
- [18] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F. Manjón, A. Segura, C. Ferrer-Roca, R. Kumar, O. Tschauer, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, and S. Radescu, "Determination of the high-pressure crystal structure of BaWO₄ and PbWO₄," *Physical Review B*, vol. 73, p. 224103, 2006.
- [19] V. Panchal, N. Garg, A. Chauhan, and S. M. Sharma "High pressure phase transitions in BaWO₄," *Solid state communications*, vol. 130, pp. 203-208, 2004.
- [20] O. Gomis, J. Sans, R. Lacomba-Perales, D. Errandonea, Y. Meng, J. Chervin, and A. Polian, "Complex high-pressure polymorphism of barium tungstate," *Physical Review B*, vol. 86, p. 054121, 2012.
- [21] C. Varona, "UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY LASER, DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES SOURCES," UNIVERSITE PARIS, 2006.
- [22] D. A. SOUCI, "Physique des Semi-conducteurs," Faculté des Sciences Exactes, Université de Béjaia, Algérie, 2013-2014.
- [23] E. Albuquerque, R. Loudon, and D. Tilley, "Theory of Brillouin scattering by Love waves," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, p. 1775, 1980.
- [24] E. Dieulesaint and D. Royer, *Ondes élastiques dans les solides: application au traitement du signal* vol. 13: Masson, 1974.

- [25] C. Bottani, G. Ghislotti, and P. Mutti, "Brillouin scattering from shear horizontal surface phonons in buried SiO₂ layers," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 6, p. L85, 1994.
- [26] G. Ahmed, "Étude ab-initio des Borures de Fer par les méthodes FP-LAPW (Fullpotential Linearized Augmented Plane Waves) et Pseudo Potentiels," UNIVERSITE AMAR TELIDJI – LAGHOUAT, Juillet 2009.
- [27] C. Kittel, "Physique de l'état solide, Dunod Université," ISBN 2-04-010611-11983.
- [28] J. Nye, *Propriétés physiques des cristaux*: Dunod, 1961.
- [29] M. Born, "On the stability of crystal lattices. I," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1940, pp. 160-172.
- [30] M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon," ed: Oxford, 1956.
- [31] H. KHELIFA, "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa₃," Université Ferhat Abbas de Sétif 1, 2013.
- [32] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, and B. Deghfel, "First Principles Study of Structural and Elastic Properties of BaWO₄ Scheelite Phase Structure under Pressure," *Analysis*, vol. 2044, p. 10001143, 2015.

CHAPITRE II :

Cadre théorique des calculs ab initio

II.1.Introduction :

Au début du *XX^{ème}* siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique, développée au cours des trois derniers siècles, ne permettent pas de décrire le comportement des petites particules telles que les électrons, les noyaux ou les molécules. Pour surmonter ce problème, la mécanique quantique avec son formalisme puissant (équation de *Schrödinger* [1]) prend place. Dans ce cadre, la théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires [2]. La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de *Schrödinger* [1]. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de cette équation extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, divers formalisme mathématiques et différentes approximations doivent être faits afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique.

Au cours de ce chapitre, nous présentons tout d'abord des généralités sur le traitement quantique (équation de Schrödinger non relativiste) d'un système composé de plusieurs particules puis nous abordons les approximations faites dans ce cadre, ensuite nous donnerons un exposé peut détailler de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) enfin, nous terminons par une description di code de calcul utilisé dans le cadre de cette étude.

Toutes les équations sont écrites en unités atomiques, c'est-à-dire avec $m_e=e=\hbar=1$: \hbar Constante de Planck normalisée, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire.

II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Un solide quelconque peut être considéré comme une collection d'un grand nombre de particules (noyaux plus électrons) en interaction. La description des propriétés physiques (énergie, électroniques, optiques...) d'un tel système est déterminée à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de *Schrödinger* des états stationnaires qui s'écrit sous la forme :

$$H\psi(r_i, R_N) = \varepsilon\psi(r_i, R_N) \quad (\text{II.1})$$

ψ représente la fonction d'onde décrivant l'état du système (r_i le vecteur position de l'électron i et R_N celui du noyau (ion) N), E son énergie total et H est l'opérateur Hamiltonien d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)) est donné par la relation suivante :

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_N(R) + V_{ext}(r, R) \quad (\text{II.2})$$

Ici, T_e et T_N sont les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux, respectivement, le terme V_{ee} est le potentiel d'interaction électron -électrons, et V_N représente le potentiel d'interaction entre électrons et noyaux, V_{ext} le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les noyaux (ions). Ces quantités peuvent s'écrire explicitement par les expressions suivantes :

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 \quad \text{et} \quad T_N(R) = -\frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_N \nabla_{R_N}^2$$

(II.3)

$$V_{ee}(r) = \frac{1}{2} \sum_{r \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{et} \quad V_N(R) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq j} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|R_N - R_{N'}|} \quad (\text{II.4})$$

$$V_{ext}(r, R) = \sum_{i, N} \frac{Z_N e^2}{|r_i - R_N|} \quad (\text{II.5})$$

M_N la masse du noyau N et Z_N sa charge.

Toutes les propriétés physiques observables de notre système cristallin (électrons – noyaux) sont contenues dans l'équation (II.1). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques.

La résolution de l'équation (II.1) reste trop compliquée, vu la complexité des interactions qui en résultent, car il s'agit d'un système de $(N_e + N_N)$ corps en interaction. C'est le cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans V_{ee} , qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons [3]. En conséquence, de nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous présenterons dans ce qui suit.

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer (BOA) [4] est adoptée comme un premier niveau d'approche du problème à plusieurs corps (II-1). Cette approximation consiste à prendre en compte l'énorme différence de masse qui existe entre les noyaux et les électrons (la masse du noyau le plus léger est de 1800 fois plus grande que celle de l'électron). Par conséquent, les noyaux sont supposés figés dans l'espace et que les électrons se déplacent dans le champ de ces noyaux fixes. En conséquence, avec un second terme nul ($T_N = 0$) et un quatrième constant, Nous remarquons que l'hamiltonien général peut être écrit comme la somme :

$$H_e = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{ext}(r, R) \quad (\text{II.6})$$

L'équation de Schrödinger qui en découle est l'équation de Schrödinger électronique :

$$H_e \psi_e(r) = E_e \psi_e(r) \quad (\text{II.7})$$

Sa solution $\psi_e(r)$ est la fonction d'onde électronique et l'énergie qui en découle correspond à l'énergie électronique du système. L'énergie totale du système – quant à elle – est la somme de cette énergie électronique et du terme de l'interaction coulombienne noyau-noyau constante $V_{ext}(r, R)$:

$$E_{Tot} = E_e + E_{ext} \quad (\text{II.8})$$

L'approximation de BOA dite (adiabatique) permet de réduire le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car cette équation n'admet pas de solutions analytiques sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent d'autres approximations sont nécessaires.

II.4. Les approximations Hartree et Hartree-Fock :

Bien que les degrés de liberté des noyaux et des électrons soient à présent découplés par l'approximation de BOA, elle reste insuffisante pour la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. Dans l'approximation de Hartree [5], On considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, à

chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de la fonction d'onde mono-électroniques, de sorte que :

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{II.9})$$

L'équation de Schrödinger à une particule appelée équation de Hartree s'écrit sous la forme :

$$H|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \quad (\text{II.10})$$

La solution de l'équation (II.10) est donnée par tous les états qui respectent la condition de la stabilité de minimum d'énergie

$$\delta \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = 0 \quad (\text{II.11})$$

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

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \phi_i \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.12})$$

V_{ext} : Potentiel dû aux noyaux.

ϕ_i : Champ moyen représentant l'interaction coulombienne d'un électron avec les autres électrons donné par l'équation de Poisson.

En 1930, Fock [6] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II.9) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à la permutation de deux fermions (électrons) quelconques. L'approximation de Hartree-Fock (AHF) [7] donne une solution à ce problème en remplaçant la fonction d'onde $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e})$ par le déterminant de Slater [8] des fonctions d'ondes mono-électroniques qui s'écrit:

$$\Phi_n(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_2(r_1) & \dots & \Phi_N(r_1) \\ \Phi_1(r_2) & \Phi_2(r_2) & \dots & \Phi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(r_N) & \Phi_2(r_N) & \dots & \Phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Cette approximation tient compte plus finement des interactions où un potentiel non local rendant compte de l'échange est ajouté au potentiel de Hartree. En réalité cette approximation pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte de la corrélation entre électrons de spin antiparallèles [3]. Slater a alors approximer le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local

contrairement à l'approximation de Hartree-Fock (AHF). C'est la méthode d'approximation Hartree-Fock- Slater [9]. Cette méthode soulève deux points essentiels :

La fonction d'onde $\varphi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est alors remplacée par le déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui est antisymétrique par rapport à la permutation des particules. On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \phi_i \right] \varphi_i(r) + V_{exch} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.14})$$

Où $V_{exch} \varphi_i(r)$ c'est le terme non local d'échange ajouté

$$V_{exch} \varphi_i(r) = \sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\varphi_j^*(r') \varphi_i^*(r')}{|r-r'|} \varphi_j(r) \quad (\text{II.15})$$

La méthode de Hartree-Fock est un point de repère indispensable qui donne une approximation du premier ordre de l'équation de *Schrödinger* avec N électrons, mais elles restent très limitées et difficiles à appliquées. Pour remonter ce problème, une méthode approximative alternative, moderne, puissante et moins couteuse permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques et contenant le plus d'informations appelée, théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le concept fondamental de cette théorie est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée, ancienne qui remontant principalement aux travaux de *Thomas* [10] et de *Fermi* [11] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par *Dirac* [12], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique. L'idée de *Hohenberg et Kohn* en 1964 [13] fut par la suite, généraliser cette approche à tout système électronique par deux théorèmes.

II .5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [13]. Cette approche repose sur deux théorèmes :

Théorème 1 :

La densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_o(r)$ et le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et donc entre $\rho_{fond}(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E = E_{\rho_{fond}} = F_{HK_{\rho_{fond}}} + \int V_{en}(r)\rho(r)dr \quad (II.16)$$

Avec

$$F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad (II.17)$$

Où $F_{HK}[\rho_{fond}]$: La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Le premier théorème ne nous donne pas des informations suffisantes qui déterminent si une densité quelconque est celle de l'état fondamental. Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle **d'énergie** $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$

$$E_{\rho_{fond}}(r) = Min E_{\rho} \quad (II.18)$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . 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 :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \Psi_{fond} | H | \Psi_{fond} \rangle \quad (II.19)$$

En résumé : 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 $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant.

$V_{H(r)}$: le potentiel électronique de Hartree qui est exprimé par :

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (\text{II.20})$$

$V_{xc}[n(\mathbf{r})]$: le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[n(r)]}{\partial n(r)} \quad (\text{II.21})$$

Comme chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créée par tous les autres électrons, les équations de Kohn et Sham deviennent :

$$H\Psi_i = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i \quad (\text{II.22})$$

II.5.2. Les équations de Kohn-Sham :

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [14] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental.

$\rho_{fond}(r)$ L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham* (K.S) $V_{eff}\rho(r)$:

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.23})$$

Avec $V_{Hartree}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{II.24})$$

Et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.25})$$

Dans l'expression (II.23), le terme E_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation, il regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme est donné par l'équation:

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} - T_{fond}[\rho] \quad (\text{II. 26})$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de **Kohn-Sham** et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ

$$E_{\rho_{fond}}(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_N \left| \psi_{fond}(r, r_2 \dots r_n) \right|^2 \quad (\text{II.27})$$

Par le problème plus simple.

$$\begin{aligned} E \{ H_{KS} \varphi(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff} \right) \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad \dots \quad (\text{II.28}) \\ \rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \left[\varphi_i(r) \right]^2 \end{aligned}$$

Problème E' est plus simple que le problème E car :

- On a résout une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électroniques) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à N états φ_i .
- On donne l'expression de la densité électronique en fonction N_e des fonctions d'onde φ_i . C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure I-1). Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul [3]. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

II.6. Le potentiel d'échange et de corrélation :

Nous arrivons donc à l'objectif premier de la DFT : trouver une expression de la fonctionnelle d'échange –corrélation. Actuellement les fonctionnelles les plus utilisées sont réparties en trois types :

II.6.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Elle stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange - corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}(\rho) d^3r \quad (\text{II.29})$$

où \mathcal{E}_{xc} est l'énergie d'échange –corrélation par particule d'un gaz homogène de densité $\rho(r)$. Elle peut se décomposer comme la somme de l'énergie d'échange \mathcal{E}_x et de l'énergie de corrélation \mathcal{E}_c

$$\mathcal{E}_{xc} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_c \quad (\text{II.30})$$

La contribution de l'échange est donnée par la formule de Dirac [15] :

$$\mathcal{E}_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.31})$$

Par contre, l'énergie de corrélation qui est plus complexe à évaluer, est généralement paramétrée à partir des calculs Monte-Carlo quantiques réalisés par Ceperley et Alder [16]. Parmi les fonctionnelles LDA, les plus utilisées à l'heure actuelle sont celle proposées par Vosko, Wilk et Nusair [17] et par Perdew et Wang [18].

Dans la pratique, l'approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules, et aussi à surestimer les énergies de liaison. De plus, les forces de dispersion sont impossibles à décrire dans une approche locale. La méthode DFT conventionnelle, basée sur le gaz homogène d'électron ne peut pas corrélérer deux zones de l'espace éloignées car leur recouvrement est quasi nul et donc leur corrélation électronique l'est aussi. Les fréquences de vibration sont par contre en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5%) [19].

Il devient alors nécessaire d'inclure des corrections prenant en compte les variations locales de la densité. De nombreuses fonctionnelles existent pour déterminer le terme d'échange-

corrélation et son regroupées sous le nom d'approximations du gradient généralisé GGA, (Generalized Gradient Approximation).

II.6.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Une façon d'améliorer la fonctionnelle d'échange-corrélation est de tenir compte de la densité locale $\rho(r)$. Mais aussi de son amplitude de son gradient $\nabla\rho(r)$. La prise en compte du gradient de la densité permet ainsi de rendre compte du caractère inhomogène de la densité électronique autour de r . $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int d^3r f_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (\text{II. 32})$$

Où f_{xc}^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée.

En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. On notera en particuliers qu'elles ne peuvent tes [20] [21] [22].

II.6.2.1. La fonctionnelle GGA-PW91 :

Dans ce mémoire nous avons utilisé la fonctionnelle GGA de Perdew et Wang mise en point en 1991(PW91) [23]. Dans cette approximation l'énergie d'échange est décomposée en deux termes distincts :

$$E_x^{PW91}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{1}{2} \left(E_{x,\rho_\uparrow}^{PW91}[2\rho_\uparrow] + E_{x,\rho_\downarrow}^{PW91}[2\rho_\downarrow] \right) \quad (\text{II. 33})$$

Car l'énergie d'échange ne concerne que les électrons du même spin. Chaque terme est calculé d'après l'équation (II. 15) dans laquelle la fonctionnelle $F_x(x_\sigma)$ est déterminée par L'expression suivante :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{1 + 0.19646x_0 \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_\sigma^2})x_\sigma^2}{1 + 0.19645x_0 \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + 0.004x_\sigma^4} \quad (\text{II. 34})$$

Avec :

$$x_\sigma = \frac{1}{2(3\pi)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (\text{II. 35})$$

Cette équation est un raffinement par rapport à l'équation (II.31)

L'approximation PW91 corrige à la fois l'échange et la corrélation. Elle a été conçue à reproduire les propriétés du trou d'échange-corrélation à la fois dans les limites de faible et

forte densité et aussi dans les métaux [23]. Les valeurs des coefficients numériques ont été déterminées avec plus de précision et les données obtenues sur le gaz d'électrons homogène ont été reparamétrées [24]. Cette approximation a été testée pour des atomes, des molécules, des solides et des surfaces. Ceci a permis de démontrer son efficacité dans de très nombreux cas.

II.7. Théorie des pseudopotentiels :

Historiquement, l'approche des pseudopotentiels a été initialement proposée par Fermi (1934) [25] puis Hellmann (1935) [26]. Cependant, malgré la simplification apportée aux calculs de la structure électronique par les pseudopotentiels, ils sont restés oubliés jusqu'à la fin des années 50. Ce n'est qu'en 1959, avec Phillips et Kleinman [27], que les pseudopotentiels ont été relancés à nouveau.

La méthode des pseudopotentiels vient pour répondre au choix du traitement de l'interaction électrons-noyaux qui est une nécessité pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Dans cette approche on distingue deux classes d'électrons constituant le cortège électronique d'un atome et possédant des propriétés différentes :

- ✓ Les électrons qui participent activement à la liaison des atomes appelés électrons de valence. Ce sont ces électrons qui déterminent en premier ordre les propriétés physiques des matériaux.
- ✓ Les électrons qui sont fortement localisés près du noyau, appelés les électrons de cœur. Ces derniers ne participent pas à la liaison et ainsi ils peuvent être traités comme des orbitales gelées, i.e., ne seront pas modifiées lors des réactions chimiques.

Les électrons de cœur ont deux effets principaux :

- ✓ Ecranté la charge du noyau : loin du noyau dans les couches externes, la charge apparente du noyau est la somme de la charge des protons plus celles des électrons de cœur.
- ✓ Provoquent de fortes oscillations sur les fonctions d'onde des électrons de valence [28].

Deux classes de méthodes sont existées pour le calcul du potentiel électrons-noyau : Les méthodes tous électrons (*Full potentiel* + *Muffin-Tin*) qui traitent explicitement tous électrons dans le système, et les méthodes des pseudopotentiels (*Empirique* + *Ab-initio*), qui ne traite explicitement que les électrons de valence. Le formalisme de la méthode des pseudopotentiels consiste à remplacer le système atomique {noyau nu + électrons} par un système {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} équivalent à {cœur ionique + électrons de valence}.

Pratiquement, les pseudopotentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudopotentiels et les pseudo-fonctions d'onde de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence :

Pour $|r| > r_c$, $V_{pp}(r) = V_{ext}(r)$ et $\phi_v^{pp} = \phi_v^{AE}$ voir figure II.1.

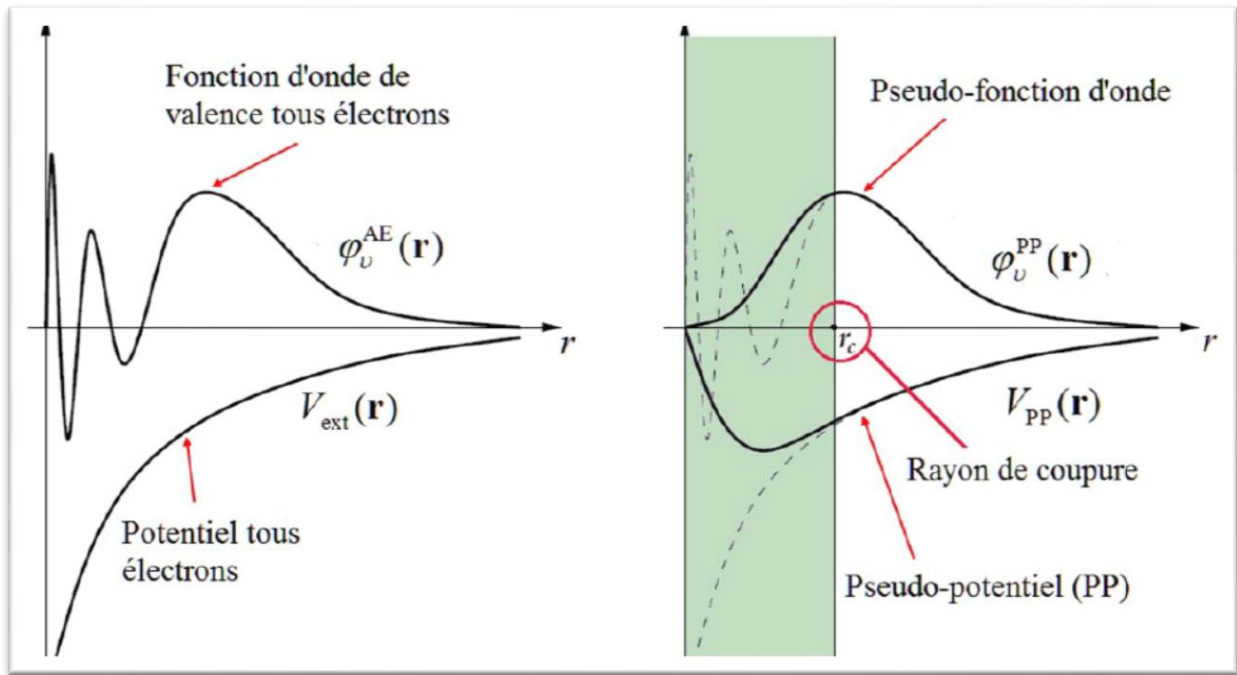


Figure II.1 : Représentation schématique de la construction de la pseudo fonction d'onde et le pseudopotentiels [28].

II.7.1. implémentations pour la résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham* (II.23) plusieurs méthodes sont proposées. Le choix d'une implémentation consiste à définir le traitement du potentiel d'interaction électron-noyaux (V_{ext}), le potentiel d'échange- corrélation (E_{xc}) et le choix de la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes. Nous avons choisis de présenter une description simplifier des principaux choix d'implémentation disponible décrit par Brahmi [23] :

$$\left\{ \underset{\uparrow (a)}{\frac{-\hbar^2}{2m}} \nabla^2 + \underset{\uparrow (b)}{V_{Ne}(\vec{r})} + \underset{\uparrow (c)}{V_{Hartree}(\vec{r})} + \underset{\uparrow (d)}{V_{xc}(\vec{r})} \right\} \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.36})$$

(a) L'*énergie cinétique* peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Concernant les systèmes comportant des éléments lourds, une formulation relativiste de l'énergie cinétique est introduite pour améliorer les calculs.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{N-e} . Il existe deux grandes classes de potentiels :

- ✓ Les pseudo-potentiels
- ✓ Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential

(c) **Potentiel d'échange-corrélation** : le choix de tel potentiel est indépendant de la forme du potentiel et de la base choisies.

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

- ✓ Base numérique de type ondes planes, utilisée pour traiter les réseaux cristallins.
- ✓ Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

II.8. La self-consistance dans les calculs de la DFT :

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est vibrationnelle. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II.27) et la densité de charge de l'itération (i+1) se met sous la forme :

$$n_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)n_{out}^{i+1} + \alpha n_{out}^i \quad (\text{II.37})$$

α : est un paramètre. Plusieurs techniques de calcul ont été mise en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [30].

une fois obtenir les équations de base de la DFT, appelées équations de Kohn et Sham [7] parfaitement équivalents à l'équation de Schrödinger stationnaire (II.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 :

$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}(r) \quad (\text{II.38})$$

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

$$V_{eff}[\rho(r)] \rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{II.39})$$

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

$$\psi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.40})$$

Du fait de leur interdépendance, les équations (II.36- II.38) 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 (II.38) puis on résout l'équation différentielle (II.37) 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 (voir figure II.2).

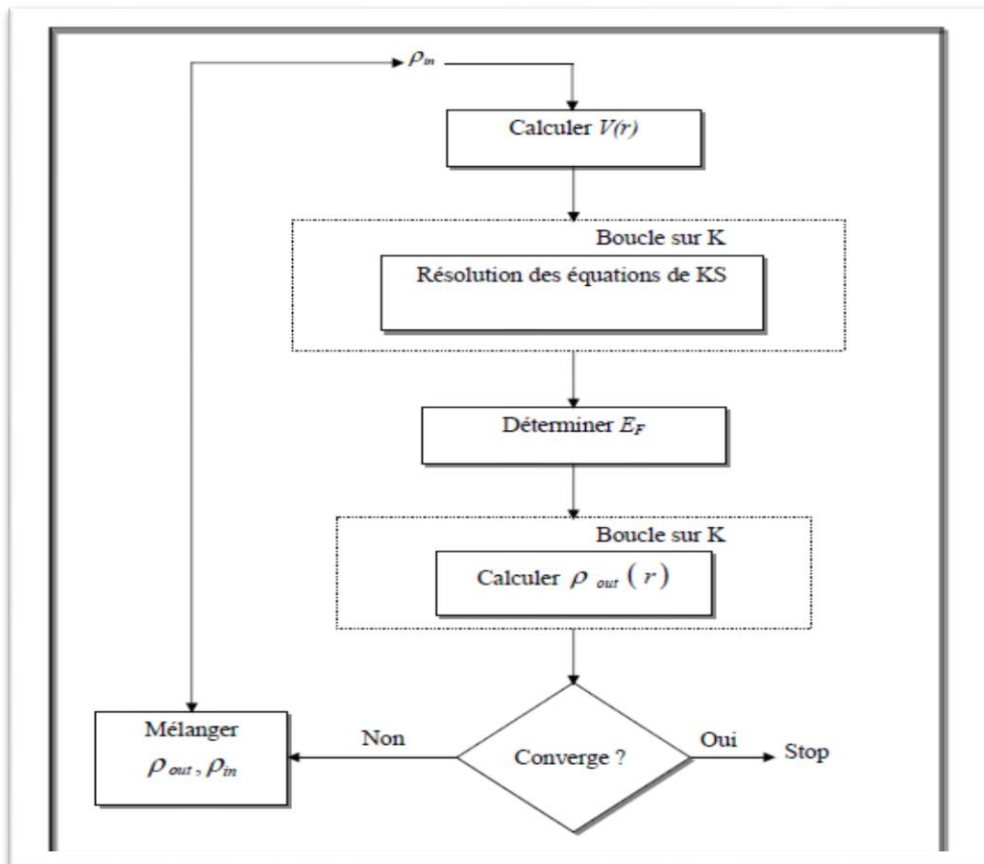


Figure II.2: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

II.9. Présentation du code CASTEP :

L'ensemble des calculs présentés dans manuscrit ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)

développé à l'origine en 1988 par Payne et *al* [31]. Il s'agit d'un code de calcul *ab initio* et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Materials Studio (MS) commercialisés par Accelrys. CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, des supercellules, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des pseudopotentiels 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 pseudopotentiels *ab initio* avec les deux formulations ; pseudopotentiels à norme conservée et pseudopotentiels ultra doux (ultrasoft).

II.10. définition de quelque paramètre utilisée dans le calcul :

II.10.1. L'énergie de coupure :

Pour un solide périodique infini avec des conditions périodiques de Born-Von-Karman, le théorème de Bloch s'applique, de sorte que les fonctions d'onde des particules fictives peuvent s'écrire sous forme suivante :

$$\psi(r) = \sum_{k \in BZ} \psi_k(r) \quad (\text{II.41})$$

Avec
$$\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r) \quad (\text{II.42})$$

La fonction de Bloch ψ_k est le produit d'une onde plane par une fonction périodique dans L'espace réel qui peut donc être développée en série de Fourier. On obtient ainsi :

$$\psi_k(r) = e^{ikr} \sum_G C_K(G) e^{iGk} \quad (\text{II.43})$$

$$= \sum_G C_K(G) e^{i(G+k)r} \quad (\text{II.44})$$

Théoriquement, il faudrait utiliser une base infinie d'ondes planes, mais en pratique, le développement en série est tronqué à un certain terme qui est défini par l'énergie de coupure E_{cut} . Plus précisément, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à E_{cut} :

$$\left. \frac{\hbar^2 (k+G)^2}{2m} \right\} E_{\text{cut}} \quad (\text{II.45})$$

Une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul. L'énergie de coupure 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. Cette coupure enlève les ondes planes de grande énergie cinétique, soit celles qui varient très rapidement et qui décrivent les détails les plus fins. L'énergie de coupure dépend fortement du matériau étudié : plus les fonctions d'onde sont localisées et varient rapidement, plus l'énergie de coupure est grande. C'est notamment le cas des électrons de cœur.

II.10.2. La grille des points k :

L'énergie totale du système n'est pas simplement égale à la somme des énergies des particules fictives, mais elle s'obtient par l'équation (II-23) et donc tout comme la densité électronique via des intégrales dans la zone de Brillouin (BZ). Théoriquement, il est nécessaire de calculer les valeurs propres de l'Hamiltonien en une infinité de points k afin de pouvoir déterminer l'énergie totale du système. Les symétries permettent déjà de simplifier le problème. En effet, il est possible de se limiter à la zone de Brillouin irréductible (IBZ), car les opérations de symétrie permettent de régénérer la BZ complète, mais les différents points considérés sont toujours infiniment proches les uns des autres. Une méthode proposée par Monkhorst et Pack [33] permet d'approcher l'intégrale par une somme de termes calculés sur une grille tridimensionnelle finie de points k . L'idée de base est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement dans le voisinage d'un point k , de sorte qu'il est possible de condenser l'information sur toute une région de la BZ en un point unique. Ainsi, il sera possible de ramener les intégrales à des sommes discrètes, de sorte que la détermination des valeurs propres doit être effectuée en un nombre de points limité.

Référence

- [1] Schrödinger, E., *Quantisierung als eigenwertproblem*. Annalen der physik, 1926. **385**(13): p. 437-490.
- [2] Gatt, F., *Etude ab initio des propriétés structurales; électroniques; élastiques et optiques des composés III-P*. 2014.
- [3] KHABER, L., *Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de SrTiO₃*, 2015.
- [4] Born, M., R. Oppenheimer, and K.H. Ann, *Physik*, 84 (1927). Dynamical theory of crystal lattices, Oxford Univ. Press, London, (1954): p. 457.
- [5] Hartree, D.R. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. Cambridge Univ Press.
- [6] A. Fock, *Z. Phys.* (1930): p. 15, 126.
- [7] Fock., V.A., “*N*” *aherungsmethode zur L” osung des quantenmechanischen Mehrk orperproblems”* *Z. Phys.*,. (1930): p. pp 126–148.
- [8] Slater, J.C., *Note on Hartree's method*. Physical Review, 1930. **35**(2): p. 210.
- [9] Slater, J.C., *A simplification of the Hartree-Fock method*. Physical Review, 1951. **81**(3): p. 385.
- [10]. Thomas, L.H. *The calculation of atomic fields*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1927. Cambridge Univ Press.

- [11] Fermi, E., *Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome*. Rend. Accad. Naz. Lincei, 1927. **6**(602-607): p. 32.
- [12] Dirac, P.A. *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1930. Cambridge Univ Press.
- [13] Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
- [14] Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
- [15] Dirac, P. A. M.; *Proc. Cambridge Phil. Soc.* . (1930): p. 26;376.
- [16] Alder, D.M.C.a.B.J., *Ground state of the electron gas by a stochastic Method*. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 7 566–569. (1980).
- [17] S. H. Vosko, L.W., and M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations*. (1980). **a critical analysis**. *Can. J.Phys.* **58**, 7 1200–.
- [18] Wang, J.P.P.a.Y., *Accurate and simple analytic representation of the electron- gas correlation energy*. *Phys. Rev.B* **45**. (Jun 1992).
- [19] H.Chermette, *Coord. Chem. Rev.* 1998. (1998);: p. 78-180.
- [20] R.O. Jones, O.G., *The density functional formalism, its applications and prospects*”. *Rev. Mod. Phys.*, **61**. (1989). p. pp 689–746.
- [21] M.C. Hoolthausen, W.K., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory (Allemagne)*. (2000.).
- [22] R.G. Parr, W.Y., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. *The International Series of Monographs on Chemistry*, in *OxfordUniversity Press*,(1989): New York (USA),.
- [23] Y. Wang, J.P.P., *Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling*”. *Phys. Rev. B*, **44**. (1991).
- [24] 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.
- [25] Fermi, E., *Il Nuovo Comment* **11**, 157. 1934.
- [26] H. Hellmann, J.C., *Phys.* **3** .61., 1935.
- [27] Kleinman, L. and J.C. Phillips, *Crystal Potential and Energy Bands of Semiconductors. I. Self-Consistent Calculations for Diamond*. Physical review, 1959. **116**(4): p. 880.

- [28] Khelifa, H., *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa₃*, 2013, Setif.
- [29] Kohanoff, J., *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods* 2006: Cambridge University Press.
- [30] J. P. Perdew, K.B., and M. Ernzerhof., *Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett.* 77. (1996).
- [31] Payne, M.C., et al., *Reviews of Modern Physics*, 1992. **64**(4): p. 1045.
- [32] Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations. Physical Review B*, 1976. **13**(12): p. 5188.
- [33] Sosnowska, I., et al., *Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO₃ doped with manganese. Applied Physics A*, 2002. **74**(1): p. s1040-s1042.

CHAPITRE III : **Résultat et** **discussions**

III.1.Introduction :

Dans ce chapitre nous allons discuter et présenter les résultats de nos calculs des propriétés structurales, électroniques, et élastiques des composées BaWO_4 .

Ce chapitre est divisé en deux parties. En première partie nous allons énoncer et interpréter les résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé ternaires BaWO_4 dans sa phase scheelite à température et à pression zéro. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'effet de pression de 0 à 7 GPa sur les propriétés physiques indiquées ci-dessus.

Les calculs ont été réalisés en utilisant le code **CASTEP** version 09[1] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** (Density Functional Theory) [2, 3].

Au long de ce chapitre, nous allons comparer les résultats obtenues des propriétés structurales, électroniques, et élastiques du matériau étudié dans la phase Scheelite avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

III.2. Méthode et choix des paramètres de calcul :

III.2.1.Détails de calculs :

Il est important de rappeler que l'étude de simulation menée dans ce mémoire est basée sur un calcul ab initio comme il est présenté dans le code **CASTEP**. Ces calculs dites du premier principe sont basées sur des approximations et nécessitent un ajustement pour obtenir une bonne convergence avec une bonne précision, en général, pour un calcul donné, il y a en a trois ajustements à effectuer :

- En premier lieu, le choix du pseudo potentiel, dans notre cas on a choisi un pseudo potentiel ultra soft dans l'approximation GGA-PW91.
- Un choix sur l'énergie de coupure E_{cut} (cut off energy) qui permet une approximation correcte des fonctions propres.
- Un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points k suffisamment nombreux et bien placés.

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode du pseudo-potentiel des ondes planes (PP-PW) mis en œuvre dans le Code **CASTEP** (Cambridge Total Energy Package), en utilisant la fonctionnelle de Perdew et Wang (PW91)[4]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation GGA [5]. Le PW91 est largement utilisé dans la DFT. Il a été testé dans le calcul des structures électroniques et les propriétés optiques des cristaux PbWO_4 et

CaMoO_4 [6, 7]. Le composé ternaire d'oxyde BaWO_4 est isostructural que les structures précédentes (PbWO_4 et CaMoO_4) cela justifie notre choix du fonctionnelle PW91.

Avant d'entamer les calculs des propriétés physiques de notre matériau, en commence par une étude de convergence, pour choisir les meilleurs valeurs pour les paramètres de l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre de point N_{kpt} de l'échantillonnage.

III.2.2. étude de convergence de l'énergie de coupure E_{cut} :

Dans le présent travail, Nous avons calculé l'énergie totale du système en fonction du paramètre E_{cut} mentionné dans le paragraphe (II.10.1), en partant d'une valeur initiale de 380 eV avec une variation de 50 eV. Selon les résultats présentés dans la figure (III.1), La convergence de l'énergie totale est atteinte pour une énergie de coupure **$E_{\text{cut}} = 780\text{eV}$** .

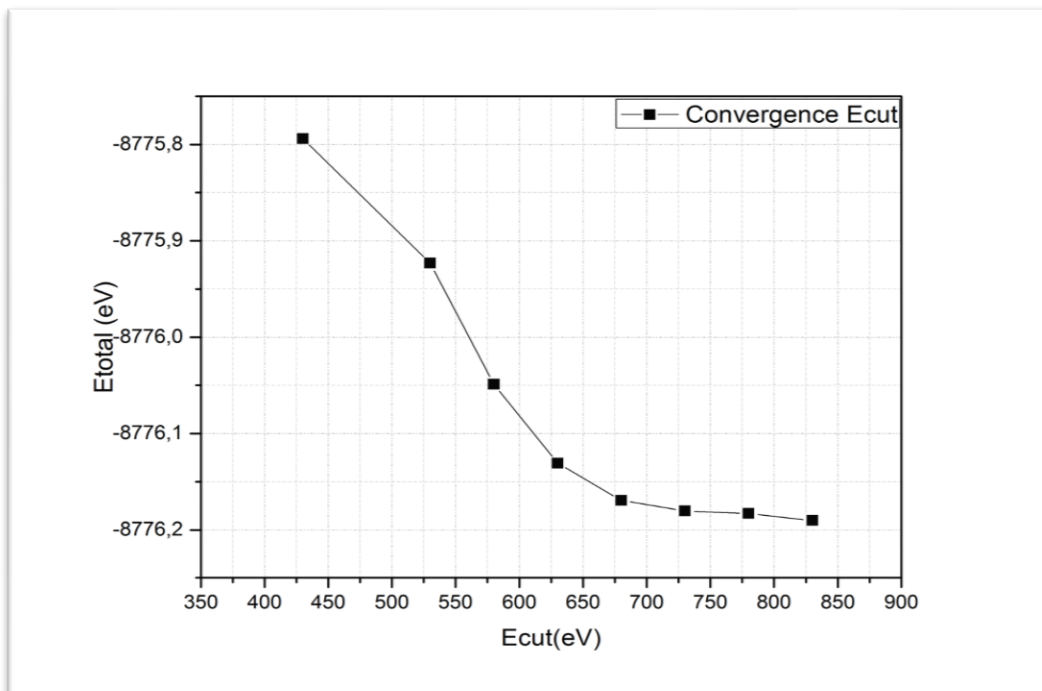


figure III.1 : Convergence de l'énergie total(E_{tot}) en fonction E_{cut}

III.2. 3. Convergence de nombre des points K :

On procède de la même manière pour l'étude de convergence des points K. selon la figure **III.2** qui donne la variation de l'énergie totale on fonction des points K de l'échantillonnage de la maille du réseau réciproque, il est claire qu'un nombre de **26** points

(7 7 3) présente un meilleur choix pour le paramètre N_{kpoint} .

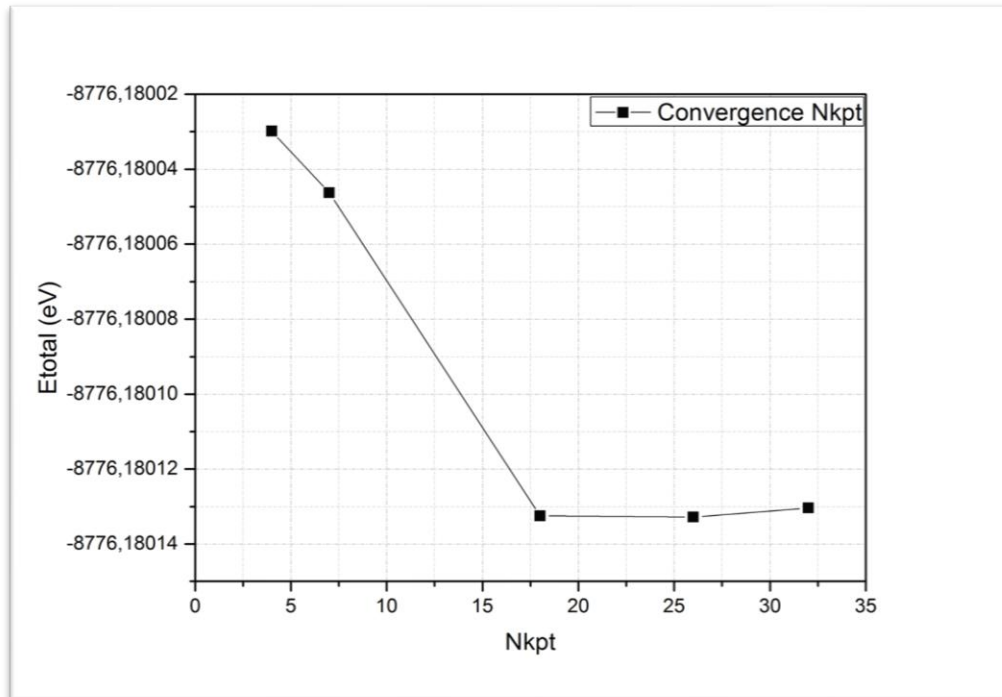


Figure III.2: Convergence de l'énergie totale (E_{tot}) en fonction de point Nkpt

Avec ces nouveaux paramètres structural (paramètre de maille a, b, c et les positions atomique) optimisés avec l'algorithme **BFGS** intégré dans le code de calcul **CASTEP**, on va aborder les propriétés physiques (élastique, électronique, optique) et aussi avec les paramètres de convergence de **Ecut780 eV** et **Nkpt26 point**.

➤ **Remarque :**

Vue la limite des appareils de calcul offert par le **DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE**, nous tenons a mentionné qu'une valeur de 400 eV pour les E_{cut} avec une valeur de 4 4 2 pour les NKPT ont été choisis, au lieu des valeurs trouver dans cette étude. Ce choix aura une influence sur la précision des résultats numériques de calcul mais conserve une bonne description du comportement des propriétés étudiées.

Dans le présent travail, on a fait les calculs en choisissant les paramètres E_{cut} et **Nkppt** indiquées ci-dessous ($E_{\text{cut}}=400 \text{ eV}$ et **NKppt=4 4 2**). Pour assurer une haute convergence avec une grande précision avec le code **CASTEP**, nous avons choisis les critères suivants : **Force maximale = $0.01 \text{ eV/\text{Å}}$** , une énergie de convergence du cycle SCF de **$5 \cdot 10^{-6} \text{ eV/atm}$** , un déplacement maximale de **$5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$** avec une pression maximale de **0.02GPa**. nous avons traité les états : **Ba** ($5s^2 5p^6 6s^2$), **W** ($5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$) et **O** ($2s^2 2p^4$) comme étant des états de valence.

III.3. Les Propriétés physique du BaWO₄ à pression ambiante :

Dans cette partie, nous présentons nos résultats concernant les propriétés structurales, électroniques et élastiques, a pression zéro, de la structure BaWO₄ dans sa phase scheelite.

III.3.1 Propriétés structurales du BaWO₄ a pression nulle :

Après avoir désigné les paramètres de calcules, nous procédons à l'optimisation de la structure qui constituent un pas important pour comprendre les propriétés des matériaux de point de vu microscopique. Pour déterminé les paramètres de maille ainsi que les positions atomiques qui correspondent à l'état fondamentales on utilise la technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) Voir figure III.3. Les calculs d'auto-cohérentes sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du système est stable. Les paramètres d'entrée de la structure étudiée ont été tirés du travail de **L. Cavalant et all [8]**.

Le composé ternaire BaWO₄ appartient à la famille des ortho tungstates, de formule chimique AWO₄ (A=Ca, Sr et Ba). 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 [9]. La maille élémentaire contient deux motifs de la stœchiométrie BaWO₄. Dans cette structure les atomes du tungstène se situent dans un environnement tétrahydrique entouré par 4 atomes d'oxygène comme plus proches voisins. La structure scheelite du composé étudiée, tracée avec le code VESTA, est illustrée dans la Figure.III.3.

À partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées (énergie–vecteur d'onde) dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde \vec{k} caractérisant la propagation de l'onde considérée de nature vibrationnelle ou électronique [10]. La maille élémentaire du réseau réciproque qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure III.4. Le tableau (III.2) donne les points de haute symétrie du réseau réciproque qui correspond à la première zone de Brillouin.

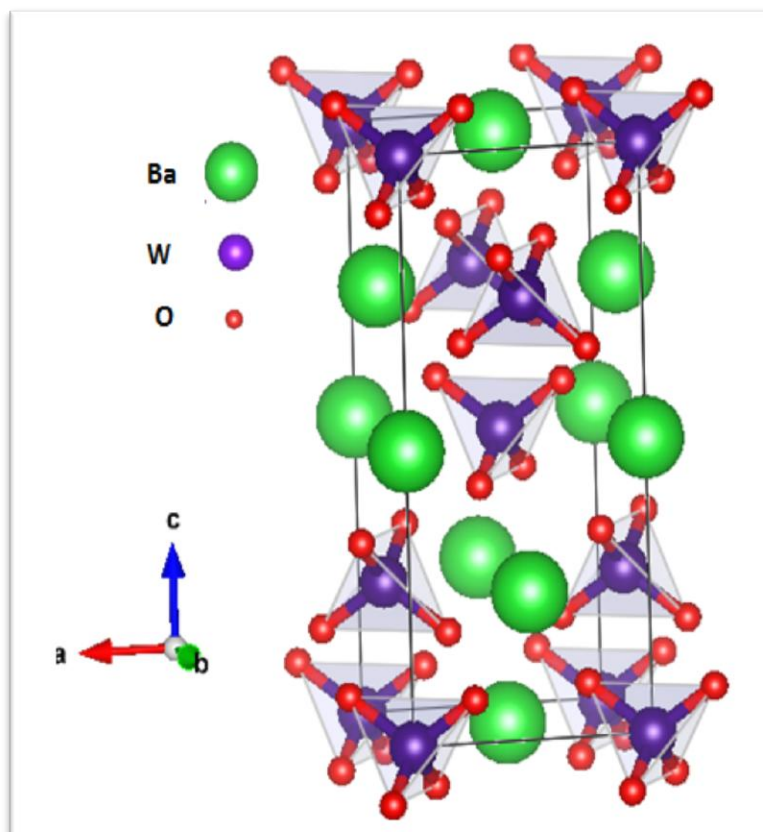


Figure. III. 3 : La maille conventionnelle de la structure tétragonale scheelite du semi-conducteur BaWO₄ (scheelite) dans les conditions ambiantes).

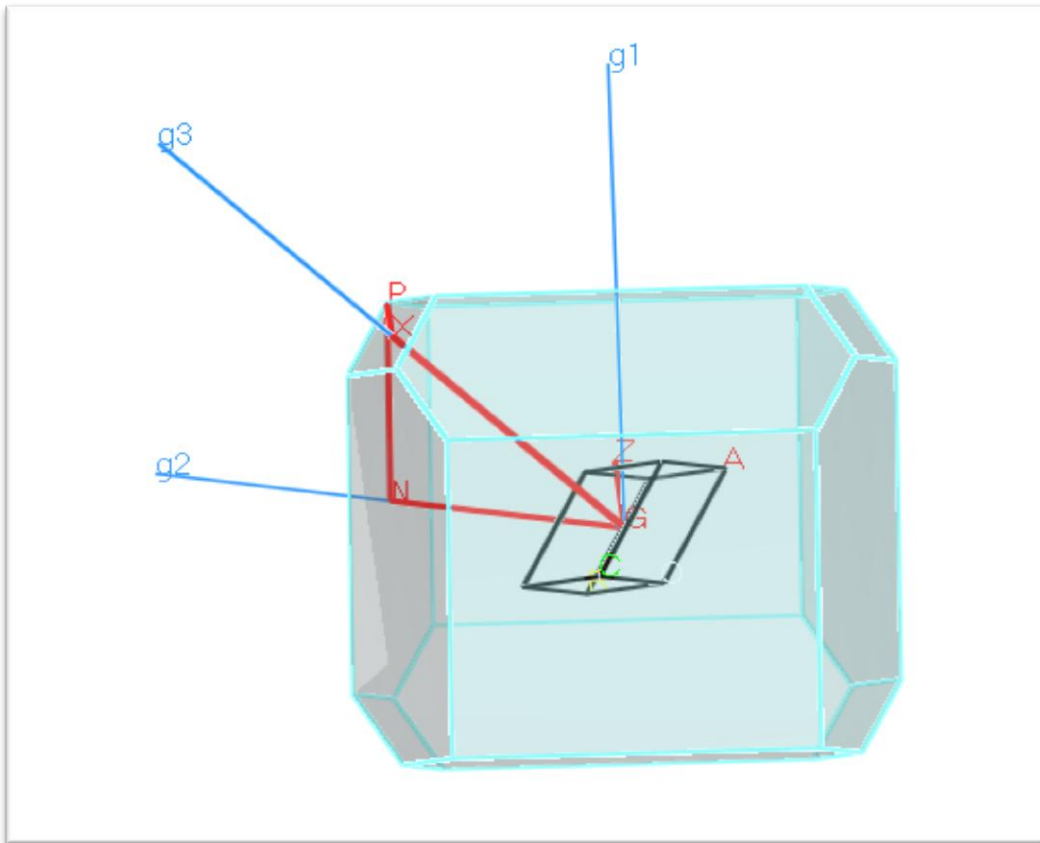


Figure III.4 : 1^{er} zone de Brillouins de la structure scheelite tétragonale du composé BaWO₄.

Z: 0.500	0.500	- 0.500
G: 0.000	0.000	0.000
X: 0.000	0.000	0.500
P: 0.250	0. 250	0. 250
N: 0.0 00	0.500	0.000

Les résultats de calcul des paramètres de maille a et c , le volume V et c/a ratio à pression zéro sont regroupés dans le **Tableau III.1** avec les résultats de mesures expérimental disponibles dans la littérature. En comparaison avec les données expérimentales [11], nous constatons que la GGA-PW91 surestime les paramètres du réseau de 1.47%, 1.17% et 1.12% pour a , c et le volume V , respectivement. Il est bien clair, que nos résultats obtenus à l'aide de l'approximation GGA-PW91 concordent bien avec les résultats expérimentaux.

	a (Å)	c (Å)	c/a	V(Å ³)
The [7]	5.69	12.84	2.26	415.19
Exp [12]	5.63	12.75	2.26	416.20
Cal	5,689	12,854	2.25	416.016
d%	1.47	1.12	0.44	0.19

Les valeurs des positions atomiques du composé ternaire BaWO₄ sont calculées et regroupées dans le Tableau III.2. Ces valeurs sont très proches de celles mesurées par l'expérience.

Tableau III.2. Les valeurs des positions atomiques des atomes **Ba**, **W** et **O**.

Atomes	X		Y		Z	
	Cal.	Exp[8].	Cal.	Exp[8].	Cal.	Exp[8].
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50
W	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	0.23	0.24	0.12	0.14	0.08	0.08

III.3.2 Propriétés électronique du BaWO₄ a pression nulle :

En physique de solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . A partir de l'équation de dispersion $E(\mathbf{K})$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, ces propriétés électronique comprennent les structure de bandes, les énergies de gap (E_g) et les densités d'états. Afin d'explorer la structure électronique et le caractère des liaisons atomiques du **BaWO₄**, nous avons calculé les structures de bandes électroniques, densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) suivant des directions spécifiques dans la première zone de Brillouin (lignes de haute symétrie) (voir figure III.4 et Tableau III.2) en utilisant la méthode **GGA** avec La fonctionnelle **PW91**.

III.3.2.1 La structure de bandes :

Les structures de bandes obtenues pour la structure étudiée à pression nulle sont illustrées dans la figure III.5. A partir de ces courbes, on constate que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ , et par conséquent notre matériau possède un gap direct (Γ - Γ). Sa valeur énergétique calculée vaut 4.667eV , cette valeur est très proche de celle donnée par l'expérience 4.9 eV [13]. GGA-PW91 cette sous-

estimation du gap par rapport à l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs et les isolants. La valeur importante de E_g montre que le composé BaWO_4 est un semi-conducteur à grand gap (large band gap).

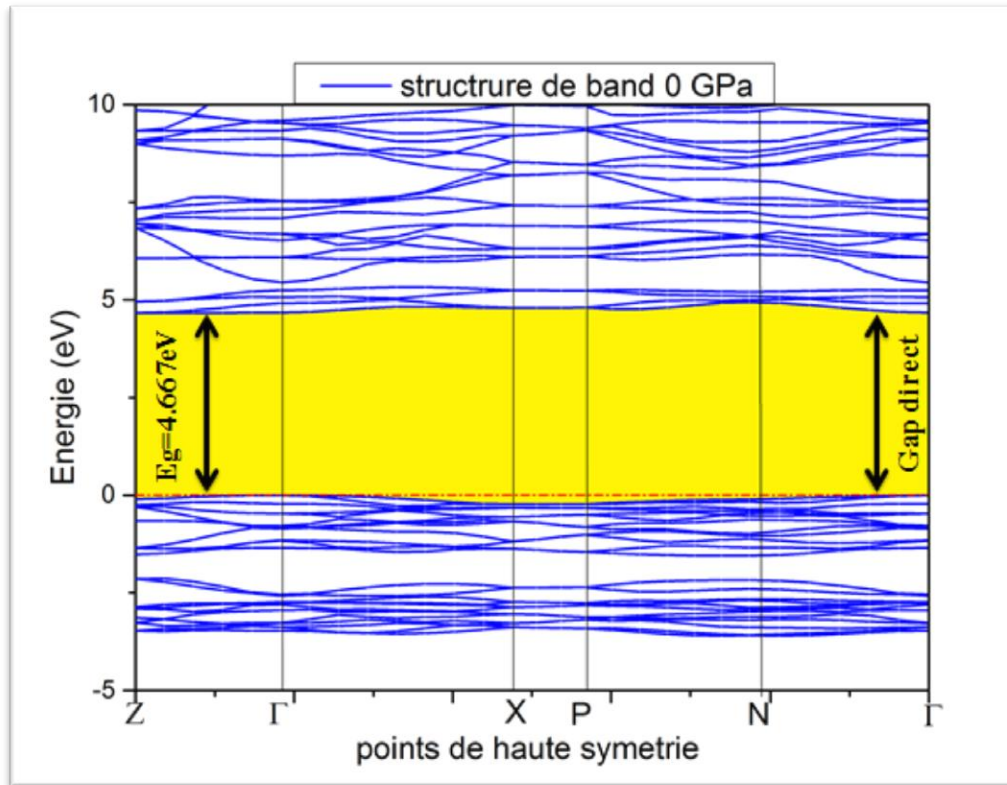


Figure III.5: La structure des bandes de BaWO_4 à pression 0 GPa.

III.3.2.2. La densité d'état électronique (DOS) :

En physique du solide, la densité d'états électroniques quantifie le nombre d'état quantique possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la Zone de Brillouin. La densité d'états **DOS** est une grandeur physique importante à cause des informations qu'elle peut nous fournir comme l'énergie de gap, le transport électronique, 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 [14]. Le code de calcul CASTEP nous a permis d'obtenir des courbes de DOS total et partiel. Il applique la relation III-1.

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta[E - E_n(k)] \quad (\text{III.1})$$

Ou $E_n(k)$: la dispersion de la bande, $N(E) = \sum_n N_n(E)$; densité d'état total.

$\int_{-\infty}^{E_F} N(E) = N$; Le nombre total d'électrons avec et E_F : le niveau de fermi.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (**TDOS**) totales et partielles (**PDOS**) de composé **BaWO₄** en utilisant l'approximation **GGA**.

La densité d'états totale (**TDOS**) et partielle (**PDOS**) de **BaWO₄** à l'équilibre est exposée dans la figure III.6.

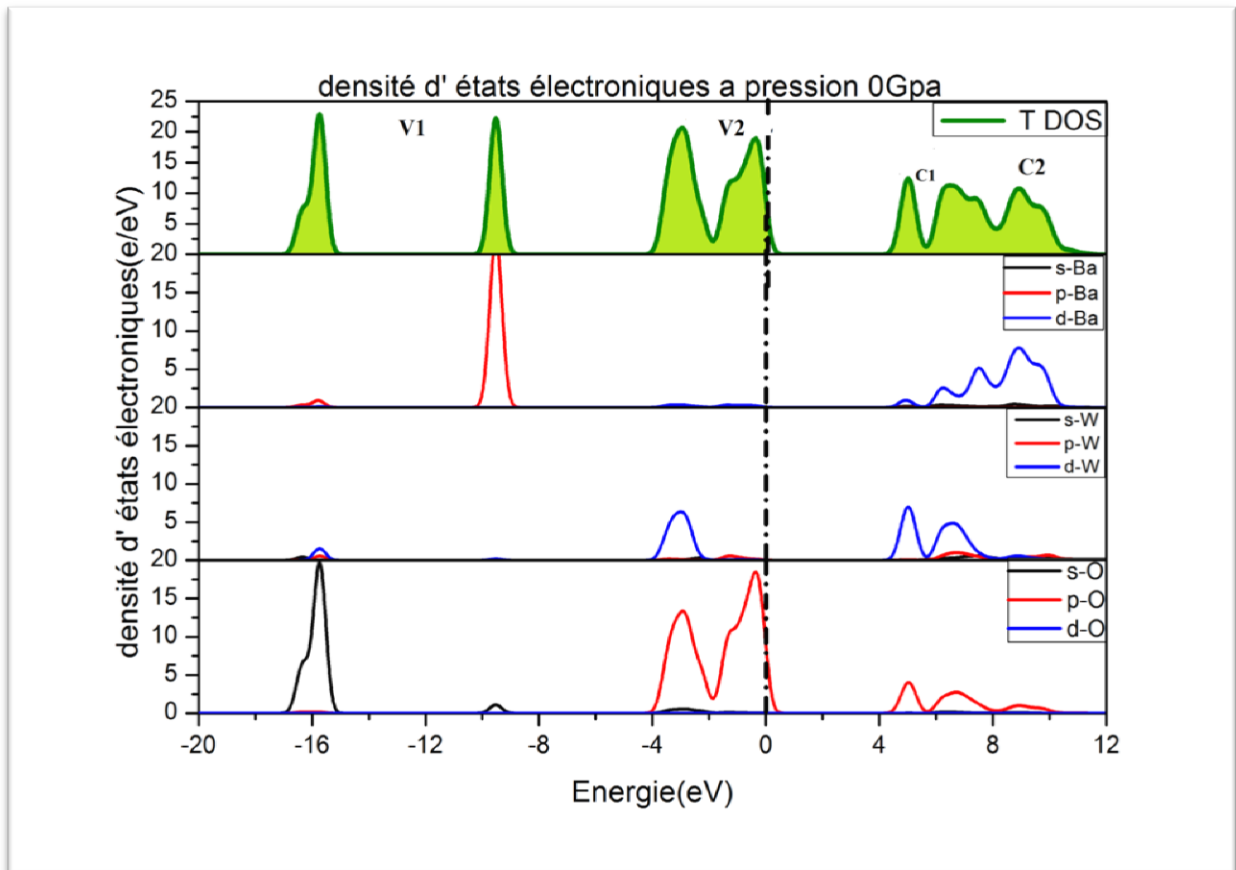


Figure III.6: Densité d'état électronique (**TDOS**) et (**PDOS**) de **BaWO₄** a pression **0 GPa**.

En tenant compte des densités d'états totales (**TDOS**) et partielles (**PDOS**), telles quelles sont illustrées dans la figure III.6, la structure de bande du matériau **BaWO₄** et composé de 4 parties :

- ✓ La partie inférieure V_1 se produit entre $[-20 \text{ eV et } -4 \text{ eV}]$ et se compose des orbitales (**p**) du baryum, (**s**) de l'oxygène avec une petite contribution des orbitales (**p**, **d**) du Tungstène. La distribution des orbitales des atomes dans des points énergétique différente et ainsi que la forme des pics de la densité électronique montre que il y a aucune liaisons dans cette intervalle

- ✓ La partie V_2 se situant dans l'intervalle d'énergie de [-5eV à 0eV] contient une distribution des orbitales d des atomes de **W** et par les orbitales P des atomes de l'oxygène **O**. Cette distribution montre qu'il y a des liaisons entre les atomes de tungstène et d'oxygène.
- ✓ La Bande de conduction C_1 [4eV, 8eV] vient de la contribution des orbitales p des atomes de **O** et des orbitales d des atomes de tungstène **W** avec une participation négligeable des orbitales d des atomes de baryum **Ba**.
- ✓ La Bande de conduction C_2 [8eV, 12eV] vient de la contribution des orbitales d des atomes de **Ba** et des orbitales d, p des atomes de tungstène **W** avec une participation négligeable des orbitales p des atomes de l'oxygène **O**.

Un autre aperçu sur le **TDOS** montre que la bande interdite E_{gap} est formé à partir du maximum de la bande de valence BV_2 qui site aux inférieur à l'énergie de fermi **P-O** et le minimum de bande valence BC_1 qui est la première distribution supérieur du niveau de fermi **d-W**.

III.3.2.4. Population de Millikan et distances interatomiques :

Dans le Tableau III.5 sont présentés les valeurs des distances des liaisons interatomiques W-O et Ba-O et la Population de Millikan après optimisation à pression nulle de la structure $BaWO_4$. Cal. (Calcul), Exp. (Expérimentale).

On remarque que les valeurs de notre calcul sont plus proches des celles données par l'expérience. Avec une marge d'erreur de 0.27% et 0.01% pour **W-O** et **Ba-O**, respectivement. Selon la valeur du 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 plus proche covalent pour la liaison **W-O** de notre structure.

Tableau III.3 : représente les distances des liaisons interatomiques entre **W-O** et **Ba-O** et la Population de Millikan avec **GGA-PW91**.

BaWO ₄ Pression 0 (GPa)	W-O		Ba-O	
	Longueur (Å)	Population	Longueur (Å)	Population
Cal.	1.80	0.58	2.78	-0.32
Exp	1.87[12]	-	2.78 [12]	-
	1.805[6]	-	-	-

III.3.2 Propriétés élastiques du BaWO₄ a pression nulle :

III.3.2.1. Introduction :

Les constantes élastiques des solides fournissent un lien entre le mécanique et le comportement dynamique des cristaux et fournit des informations importante à propos de la nature des forces opérer dans les solides. Les valeurs des constantes élastiques donnent des informations importantes sur la nature des liaisons entre les plans atomiques voisins, le caractère d'anisotropie des liaisons interatomiques et la stabilité mécaniques de la structure [7]. Le calcul des constantes élastiques C_{ij} , nous permet de déduire les modules élastiques (rigidité, Young et cisaillements) ainsi que le coefficient de poisson. Les constantes élastiques sont déterminées à partir d'ajustement linéaire effort-contrainte selon la loi de Hook [15] après optimisation de la géométrie (Voir chapitre I). Le calcul de ces constantes a été conduit dans le cadre de la théorie de perturbation de la théorie de la fonctionnelle de densités (DFT).

III.3.3.2. tenseur d'élasticité :

Le tenseur d'élasticité de la structure tétragonale scheelite comporte 7 composantes de constante d'élasticité qui sont : C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} , C_{13} et C_{16} . Les résultats de calcul des C_{ij} du composé BaWO₄ sont énumérés dans le tableau III.6.

Les constantes élastiques C_{11} et C_{33} détermine la résistance à la compression linaires dans les directions (a-, b-) et c-axe respectivement. La valeur de la constante C_{33} est inférieure à C_{11} ce qui explique que l'axe c- est plus compressible que les axes a et b. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan {100} suivant la direction [010] et C_{66} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan {010} suivant la direction [100].

Les grandes valeurs de C_{11} (90.69 GPa) et C_{33} (77.82 GPa) expliquent une grande résistivité de ce matériau à l'attraction axial. En regardant au Tableau III.6 ont peut remarquer que les valeurs de C_{44} et C_{66} sont très faibles par rapport à celle de C_{11} et C_{33} . Ces valeurs basses signifient que le BaWO₄ représente une faible résistance au cisaillement.

La stabilité mécanique est une propriété importante est nécessaire pour dire qu'une telle structure est stable ou non. La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été particulièrement formulée par Born et Huang [16-18] . 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 [7]:

$$(C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}) > 0 ; C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 ; 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \quad (\text{III.2})$$

Il est clair que les valeurs citées dans le Tableau III.6 vérifient les conditions de l'équation (III.2) et indique ainsi la stabilité du composé BaWO_4 à pression zéro. Les résultats de calculs des modules d'élasticité de BaWO_4 présentés dans le tableau III.4, montre que les valeurs de nos calculs des C_{ij} sont très proches aux valeurs disponibles dans la littérature.

Tableau III .4: Les valeurs des modules d'élasticité C_{ij} en (GPa) calculées par GGA-PW91 pour le composé BaWO_4 à pression nulle.

C_{ij}	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{16}
Cal	90.688	77.822	25.640	32.692	46.406	38.425	8.406
The[7]	89,66	78,91	26,87	32,86	46,402	39,45	9,96

III.3.2.3. Les module d'élasticité :

La rigidité d'un matériau est décrite par des constantes appelées modules d'élasticité macroscopiques tels que le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de poisson ν . Généralement, Les constantes élastiques C_{ij} , qui peuvent être déterminés à partir des calculs *ab initio* sont employées souvent pour caractériser le comportement élastique des monocristaux (single Crystal) et le seul moyen pour établir les modules d'élasticité des polycristaux à partir des calculs *ab-initio*, est de calculer d'abord les constantes élastiques monocristallin C_{ij} puis transformer ces données à des quantités macroscopiques utilisant des méthodes permettant de calculer la moyenne basant sur la mécanique statique [16]. Les méthodes les plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticité isotropes à partir des C_{ij} sont la méthode de Voigt [19], méthode de Reuss [20] et méthode de Hill [21]. Le module de Young E et le coefficient de poisson ν sont reliés à B et G par les formules présentées au chapitre I :

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

$$\nu = \frac{3B_0-2G}{2(3B_0+G)} \quad (\text{III.4})$$

Les valeurs calculées du module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de poisson ν pour la structure tétragonale BaWO_4 sont listés dans le tableau III.7. Selon les résultats cités dans ce tableau, on peut conclure le suivant :

- ✓ Le module de compressibilité B est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G . Par conséquent, le matériau étudié est plus résistant au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement). La valeur du module de compressibilité $B = 55,84 \text{ GPa}$ est comparable à celles des glaces (35 GPa - 55 GPa).
- ✓ Le rapport du module de compressibilité B sur le module de cisaillement G ; B/G est proposé comme un critère pour distinguer entre la ductilité et la fragilité d'un solide. Selon les critères empiriques de de Pugh [5, 22], un matériau est fragile (ductile) si le rapport B/G est moins (plus grand) que la valeur critique 1.75. On remarque que la valeur de B_0/G_0 est de 2.21, alors le BaWO_4 est classé comme un matériau ductile.
- ✓ Le coefficient de Poisson ν qui caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué, mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement [23] 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 ($\nu = 0.24$) signifie que le volume change considérablement avec la déformation.
- ✓ Une valeur moyenne pour le module de Young a été calculée $E = 51.82 \text{ GPa}$, cette valeur est un peu loin de celle présentée dans la littérature $E = 65,58 \text{ GPa}$ mais se trouve dans le même ordre de grandeur.

Tableau III.5 : présenté le module de cisaillement (G_0), le module de rigidité (B_0), et le rapport B_0/G_0 du composé BaWO_4 calculé avec la GGA-PW91.

	B			G			B_0/G_0	E	ν
	B_0	B_V	B_R	G_0	G_V	G_R			
Cal	55.84	56.19	55.49	25.08	25.85	24.31	2.21	51.82	0.24
The[7]	56.28	56.54	56.03	25.11	26.18	24.03	2.24	65.58	0.30

III.3.2.4. Propriété d'anisotropie élastique :

En physique, une propriété est dite anisotrope, si cette propriété dépend des directions cristallographiques. Donc, il est nécessaire d'évaluer l'anisotropie élastique d'un solide pour comprendre ces propriétés mécaniques et aider à trouver le mécanisme qui explique sa durabilité.

Pour évaluer l'anisotropie élastique d'un matériau, il existe une manière utile qui donne une visualisation de l'anisotropie élastique par une représentation du module de Young dans un espace tridimensionnel (**3D**). Les trois dimensions de la surface fermée qui représentent la dépendance du module de Young E dans une direction dans le cristal ayant une structure tétragonale sont décrites par la relation suivante [24]:

$$(l_1^4 + l_2^4)s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_1^2 l_2^2 (2s_{12} + s_{66}) + l_3^2 (1 - l_3^2) (2s_{13} + s_{44}) + 2l_1 l_2 (l_1^2 - l_2^2) s_{16} \quad (\text{III.2})$$

Dans les équations III.2, les S_{ij} sont les constantes d'élasticité et l_1, l_2 et l_3 , sont les cosinus directeur par rapport à l'axe des \mathbf{x} , \mathbf{y} et \mathbf{z} , respectivement. Dans une représentation **3D**, la distance entre l'origine du système de coordonnées à cette surface est égale à la valeur du module représenté dans une direction donnée. Dans une représentation **3D**, un matériau isotrope est présenté par une forme sphérique, et l'écart par rapport à la forme sphérique indique le degré d'anisotropie [23]. Les résultats de calcul de la surface 3D du module de Young appliquée par l'équation III.2 dans le cas de la structure scheelite BaWO_4 sont illustrés dans la figure III.7.

Il est clair que les formes des surfaces du module de Young diffèrent considérablement de la sphère, ce qui indique que ce composé est caractérisé par une forte anisotropie élastique. Les sections transversales des surfaces **3D** du module linéaire de Young selon le plan (**XY**), (**YZ**) et (**XZ**) représentées sur la figure III.7 montrent clairement l'anisotropie élastique prononcée de matériau étudié dans ces trois directions.

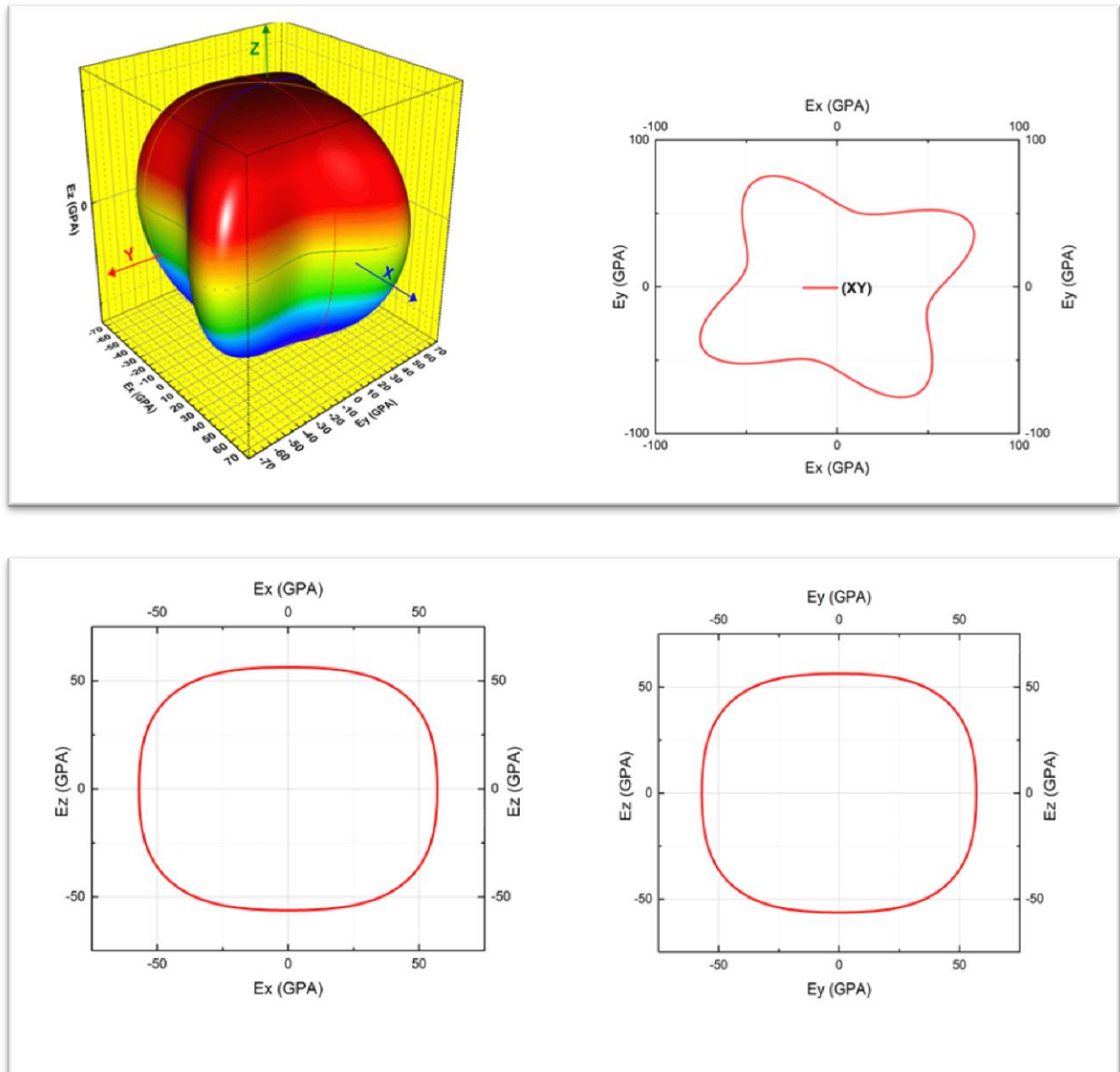


Figure.III.7 : Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young avec une projection sur des plans choisis pour la structure BaWO_4 .

III.4.Effet de pression sur les propriétés pyhsiques du BaWO_4 :

III.4.1. Introduction :

Dans ce paragraphe nous allons étudiés le comportement des propriétés physiques calculées aux conditions ambiantes (température et pression nulle) du matériau BaWO_4 , sous l'effet de pression de **0 GPa** à **7 GPa**. Il est reconu que la structure scheelite du BaWO_4 change de phase à **7GPa** est devienne Ferguzonite, cela justifie notre choix de pression pour se limité 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.

III.4.2. Effet de pression sur les propriétés structurales du BaWO_4 :

Afin de montrer comment se comportent les paramètres de maille de la structure sous pression, la géométrie de la maille élémentaire à l'équilibre a été calculée à des valeurs fixes de la pression allant de **0 à 7 GPa** avec un pas **2 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 **b** et le volume **V** sont illustrés dans les figures **III.8** et **III.9** respectivement.

Il est clair que l'augmentation de la pression appliquée provoque une décroissance de la valeur du volume tétragonal comme une conséquence de la décroissance des paramètres de maille **a** et **c**. L'allure des courbes des paramètres ($a(p)$, $c(p)$ et $V(p)$) présente une dépendance quadratique en fonction de la pression. Les courbes solides dans la figure **III.8** présentent le fit de la fonction quadratique ajusté par la méthode des moindres carrés. Les valeurs des coefficients linéaires et quadratiques pour les paramètres de maille en fonction de la pression de la structure tétragonale BaWO_4 sont présentés dans le **Tableau III.6**.

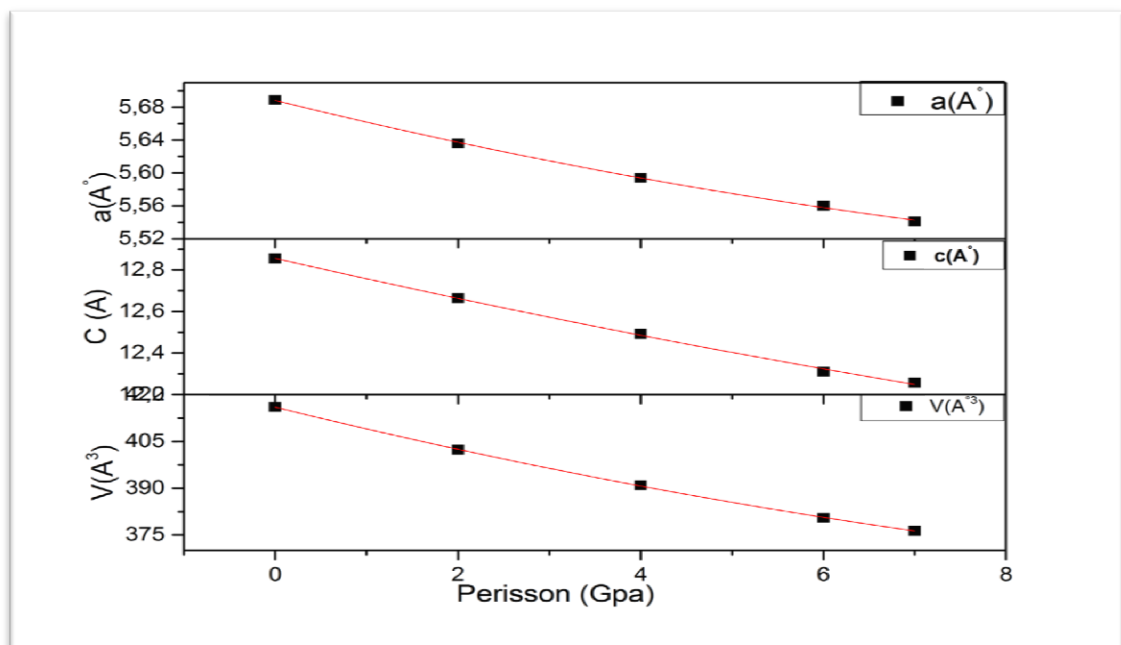


Figure III.8 : Graphiques montrant l'évolution des paramètres de mailles **a** et **c** et le volume **V** en fonction de la pression pour la structure BaWO_4 .

Dans sa phase scheelite calculer avec l'approche **GGA**. La ligne continue présent la courbe du fit selon l'équation quadratique $F(p) = \alpha_0 + \alpha_1 p + \alpha_2 p^2$.

Tableau III.6: les valeurs des coefficients linéaires et quadratiques de pression des paramètres de maille $a(p)$ et $c(p)$ et de volume $V(p)$ de la structure scheelite $BaWO_4$.

$\alpha = a, c$ ou V . Cal. (Calcul), Exp. (mesure).

		α_0	α_1	α_2
$a(\text{Å})$	Cal.	4.68	-0.027	9.25×10^{-4}
	Exp.[12]	5,6257	-0,0276	9.962×10^{-4}
$c(\text{Å})$	Cal.	12.85	-0.100	19×10^{-4}
	Exp[12]	12,749	-0.0987	20.02×10^{-4}
$V(\text{Å}^3)$	Cal.	415.96	-7.186	0.217
	Exp.	/	/	/

Pour évaluer et comparer la variation des paramètres \mathbf{a} et \mathbf{c} , on aussi calculer la variation relative \mathbf{a}/\mathbf{a}_0 et \mathbf{c}/\mathbf{c}_0 en fonction de la pression \mathbf{P} . la figure **III.9** montre que le changement du paramètre \mathbf{c} et importante que celle de \mathbf{a} . Ce résultats reflète les valeurs des constantes élastiques \mathbf{C}_{11} et \mathbf{C}_{33} ($\mathbf{C}_{33} < \mathbf{C}_{11}$).

La dépendance en pression des paramètres de réseau normalisé \mathbf{a}/\mathbf{a}_0 et \mathbf{c}/\mathbf{c}_0 le volume de la cellule unitaire normalisée (\mathbf{V}/\mathbf{V}_0) (où \mathbf{a}_0 , \mathbf{c}_0 et \mathbf{V}_0 sont des paramètres de structure à l'équilibre de pression zéro) sont illustrés sur la Figure.**III.9**. Il est montré que, comme la pression augmente, le réseau normalisé paramètre $\mathbf{c} / \mathbf{c}_0$ diminue plus rapidement que celui de $\mathbf{a} / \mathbf{a}_0$, ce qui indique que l'axe \mathbf{c} - est plus compressible que l'axe \mathbf{a} - et \mathbf{b} -. Ces résultats impliquent que les liaisons atomiques le long des directions \mathbf{a} - et \mathbf{b} - entre les voisins les plus proches sont plus forts que ceux le long de la direction \mathbf{c} -.

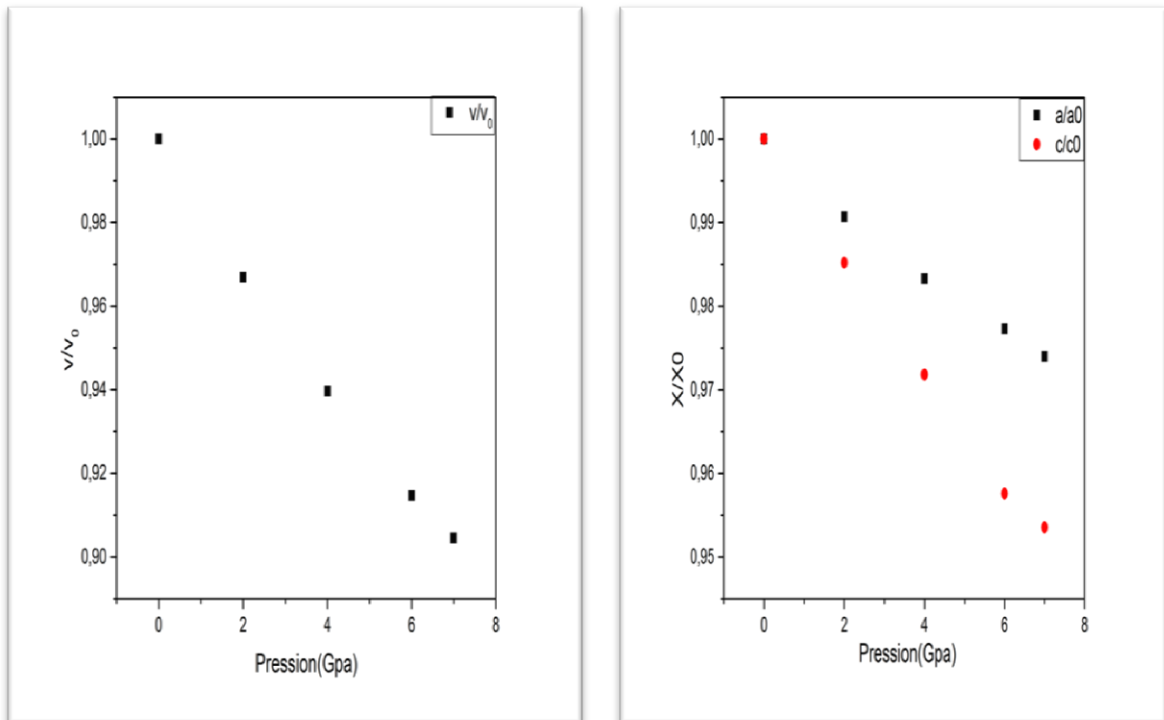


Figure III.9 : Variation de la proportion a/a_0 , c/c_0 et V/V_0 avec la pression pour la structure $BaWO_4$ dans sa phase scheelite calculer avec l'approche GGA.

Nous avons aussi obtenue des informations complémentaires sur la compressibilité des distances interatomiques entre proches voisins W-O et Ba-O (Voir Figure *III.10*). Sous l'effet de pression, la variation de la distance interatomique longue **Ba-O** est plus importante que la liaison courte **W-O**. Cela explique la forte liaison entre les atomes de barium et les atomes d'oxygène. Par conséquent, le volume tétrahydrique BaO_4 reste presque constant, et un changement du volume de la cellule est du essentiellement au déplacement en bloc de ces volumes tétrahydriques.

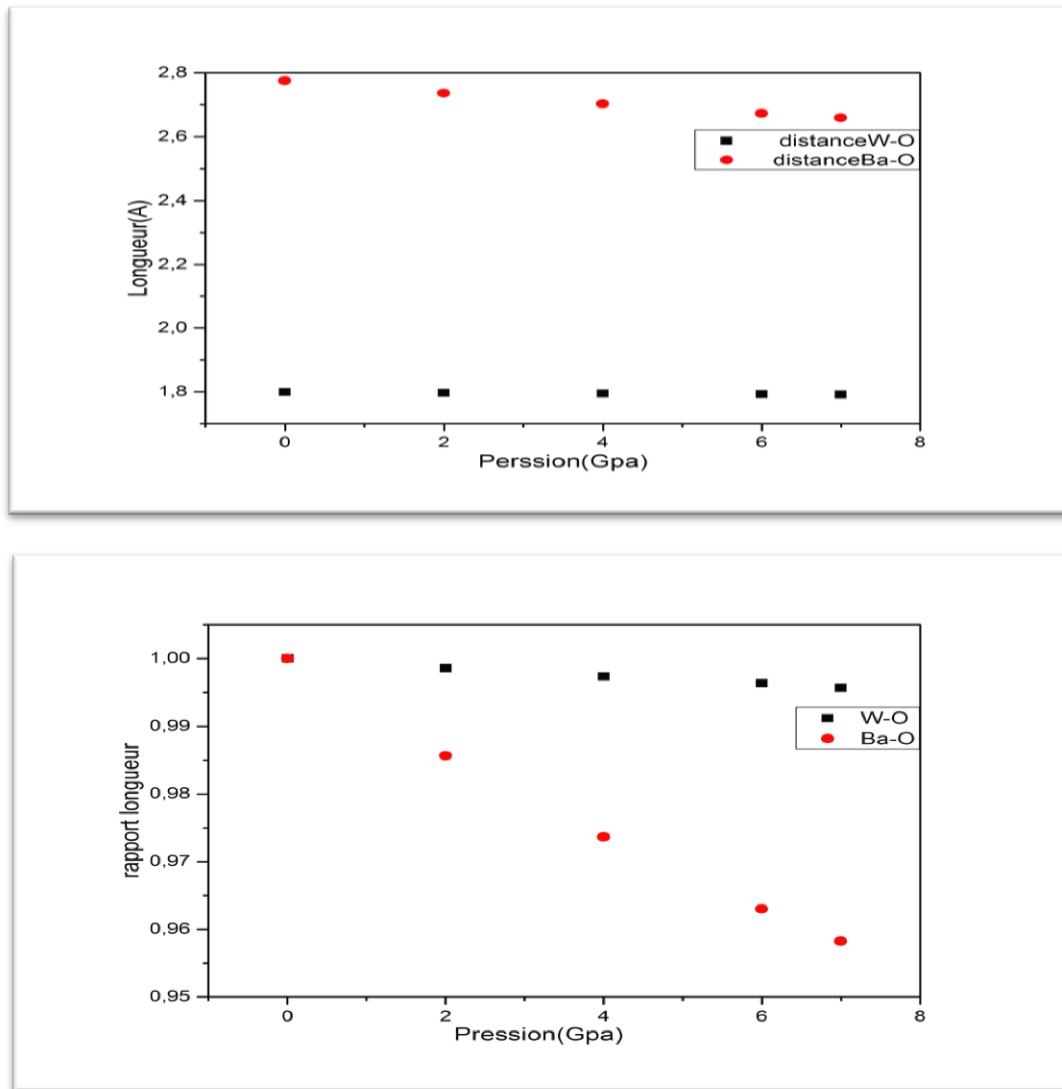


Figure III.10 : Evolution des distances interatomiques **W-O** et **Ba-O**, et le rapport de longueur en fonction de la pression du semi-conducteur **BaWO₄** dans la phase scheelite.

III.4. 3. comportement des propriétés électroniques de la structure scheelite BaWO₄ 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 **6GPa**, les résultats sont illustrés dans les figures **III.11** et **III.12** pour les bandes d'énergies et la densité, respectivement. Selon ces figures la nature de gap reste direct, aucun changement qualitatif ni quantitatif remarquable dans le comportement de ces deux propriétés.

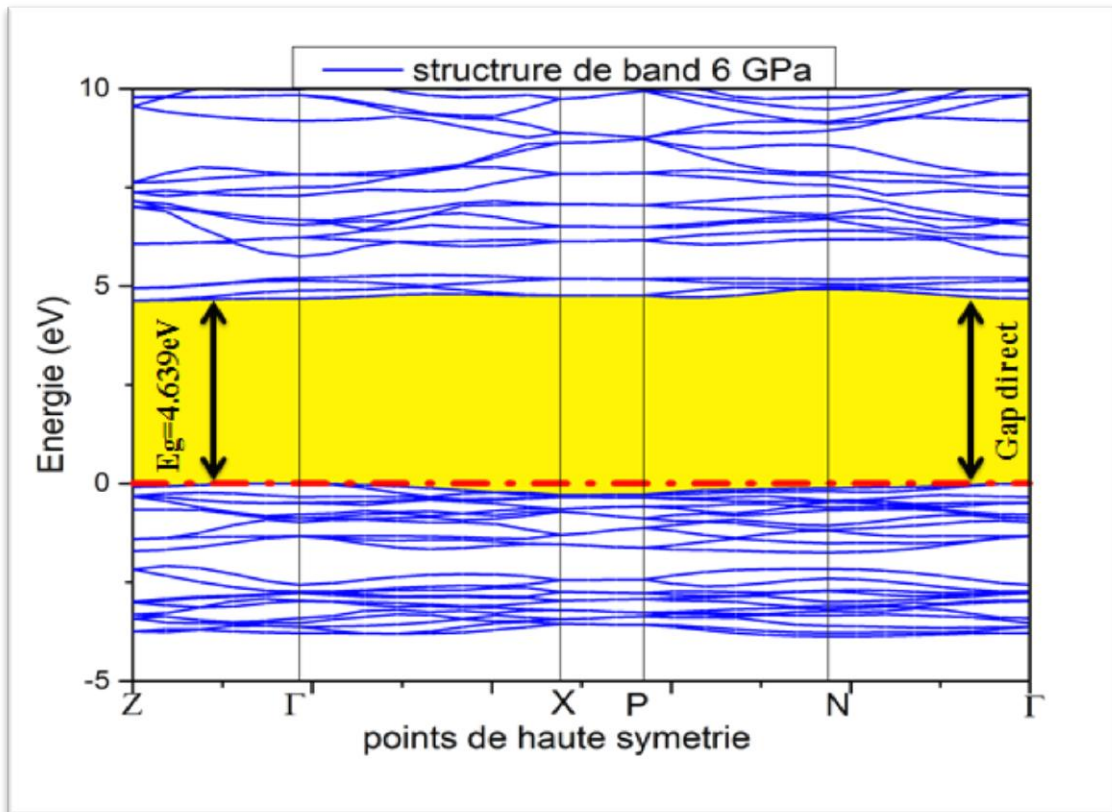


Figure III.11: La structure des bandes de BaWO₄ a pression 6 GPa.

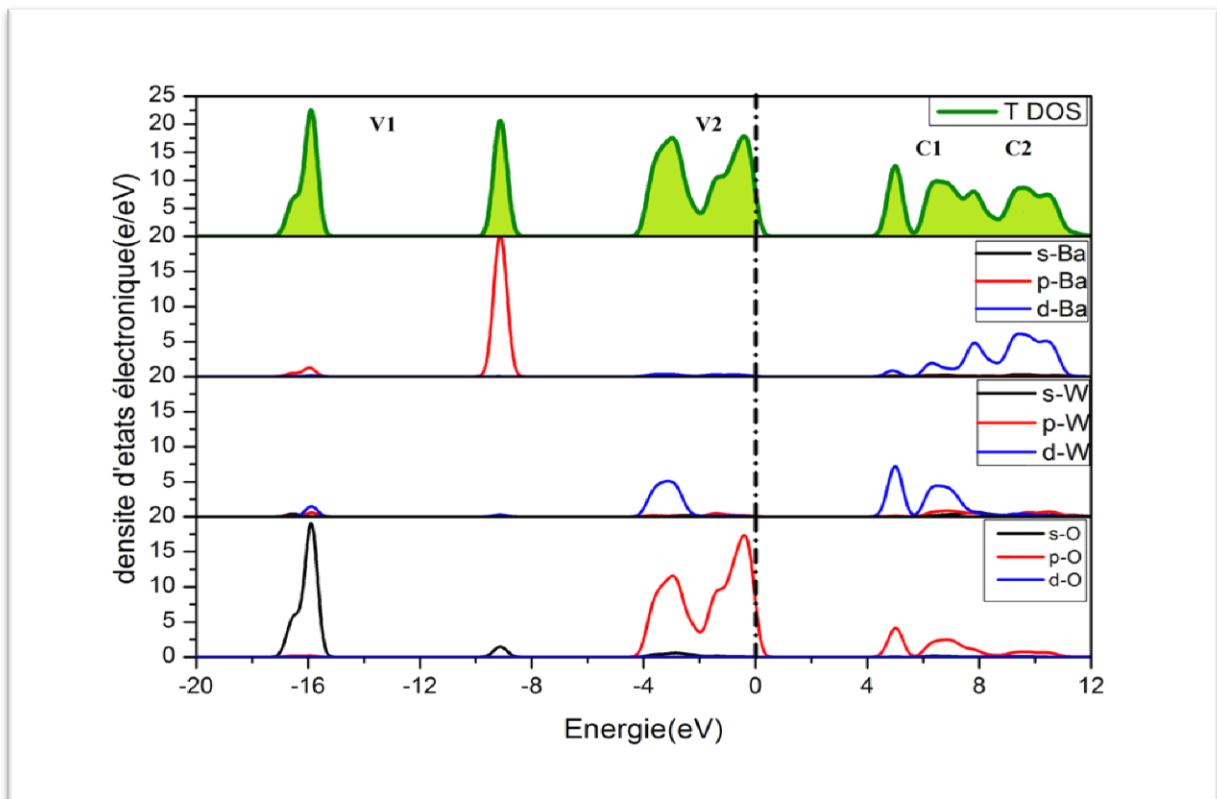


Figure III.12: Densité d'état électronique (TDOS) et (PDOS) de BaWO₄ a pression 6 GPa.

La dépendance à la pression des valeurs de l'énergie du gap du composé BaWO_4 dans la phase scheelite est présentée sur la Figure III.13. La figure représente l'énergie de gap E_g en fonction de la pression dans un intervalle de [0Gpa ,7Gpa]. Il est clair que les valeurs de l'énergie de gap diminuent avec la pression, néanmoins, cette variation est négligeable (de ordre de $-4.3 \times 10^{-3} \text{ eV}$). Cette petite variation est liée à l'origine du gap (les états p-O et d-W). On regardant l'illustration (figure III.10) qui présente la variation des distances interatomiques O-W , Il est clair que cette distance est presque constante, ce qui explique cette légère variation dans le gap. Les valeurs des paramètres de la fonction linéaire $E_g(p) = E_{g0} + \delta P$ sont présentées dans le Tableau III.7

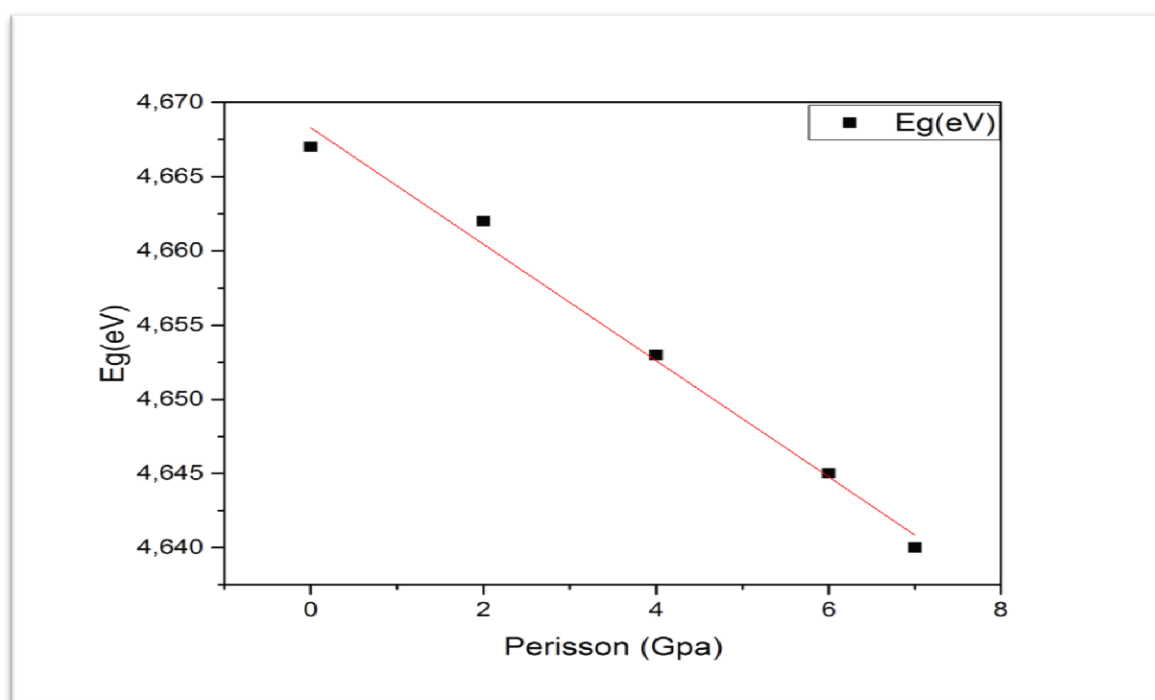


Figure III. 13 : Evolution de l'énergie du gap E_g en fonction de la pression du semi-conducteur BaWO_4 dans la phase scheelite.

Tableau III.7: la valeur de fitting de la fonction linéaire $E_g(P)$.

	E_{g0}	Δ
Cal.	4.66	-0.00432
Exp.	4.40[8]	

III.4.4. l'effet de pression sur les propriétés élastiques du BaWO₄:

Pour analyser le comportement élastique de la structure BaWO₄ dans sa phase scheelite en état mono- et polycristallin sous l'effet de la pression hydrostatique. Les constantes élastiques C_{ij} et les modules d'élasticité isotropes B et G en fonction de la pression jusqu'à 7 GPa sont calculés et les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III.14 et III.15. D'après la figure III.14, on remarque que toutes les constantes élastiques croissent linéairement avec la pression. On remarque aussi que l'élasticité en longueur est fortement sensible à la pression car la pente de la constante élastique C_{11} est grande par rapport aux autres constantes C_{ij} , Par contre la constante de cisaillement C_{16} reste presque invariante dans cette phase. Les coefficients linéaire des $C_{ij}(p)$ en fonction de la pression sont calculés et reportés dans le tableau III.8.

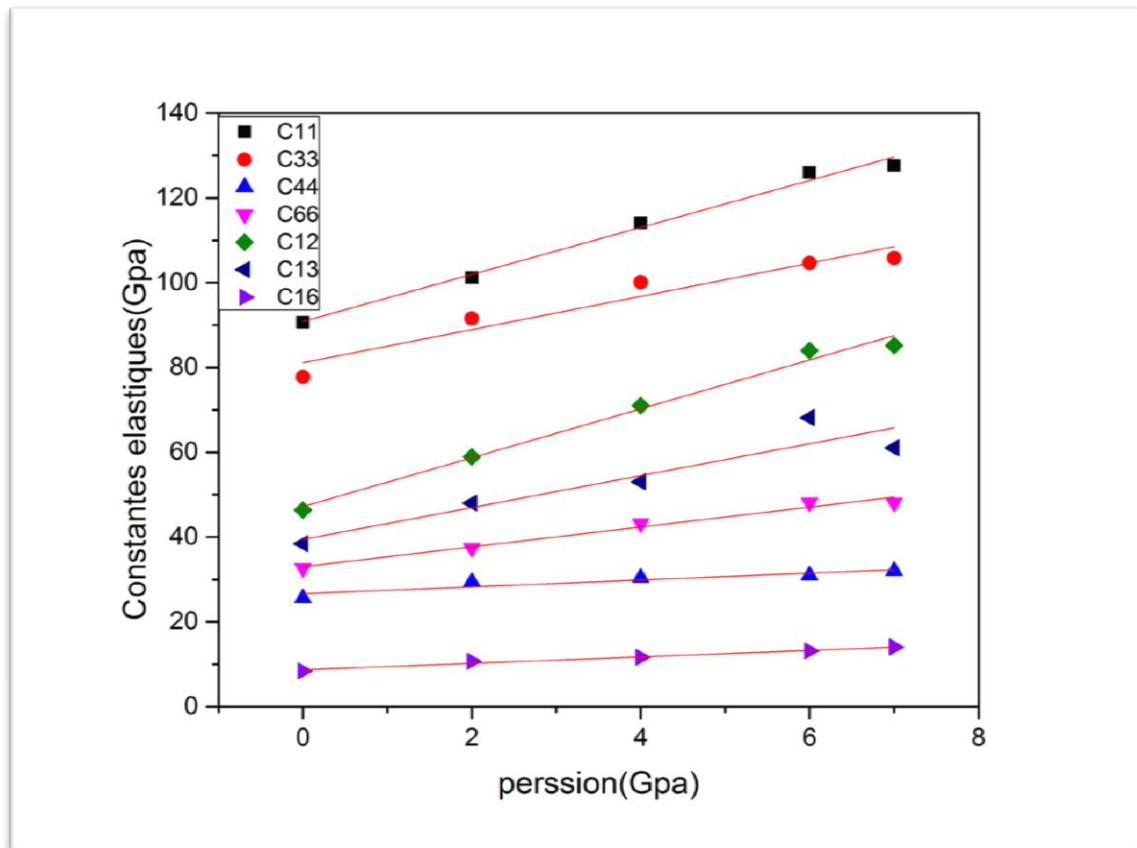


Figure III.14 : Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour le BaWO₄. Les lignes continue présente le fit linéaire des fonctions $C_{ij}(p) = \beta_0 + \beta_1 P$

Tableau III.8 : valeurs des coefficients résultants du fit linéaire de la fonction $C_{ij}(p) = \beta_0 + \beta_1 P$ pour la phase scheelite $BaWO_4$.

C_{ij}	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{16}
β_0	90.868	81.126	26.654	33.013	47.193	39.442	8.691
β_1	5.543	3.914	0.806	2.342	5.764	3.763	0.762

L'effet de pression hydrostatique sur les modules d'élasticité isotropes B , G est effectué en calculant la variation de ces paramètres en fonction de la pression. Les diagrammes $B(P)$, $G(P)$ sont obtenus dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé "GGA". Selon la figure III.15, on constate une augmentation quasi-linéaire des paramètres B et G en fonction de la pression. La variation de B en fonction de pression est très importante que G qui est presque constante. La ligne continue représentée sur le figure III.15 donne le résultat du lissage des data numériques B - P l'aide d'une équation linéaire. Ici, Nous représentons la première dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité ($B' = \partial B(p)/\partial p$) et nous proposons ainsi une nouvelle méthode pour le calcul de la première dérivée de B au lieu des équations d'états. Le résultat obtenu est en bon accord avec les résultats expérimentaux (voir tableau.III.9).

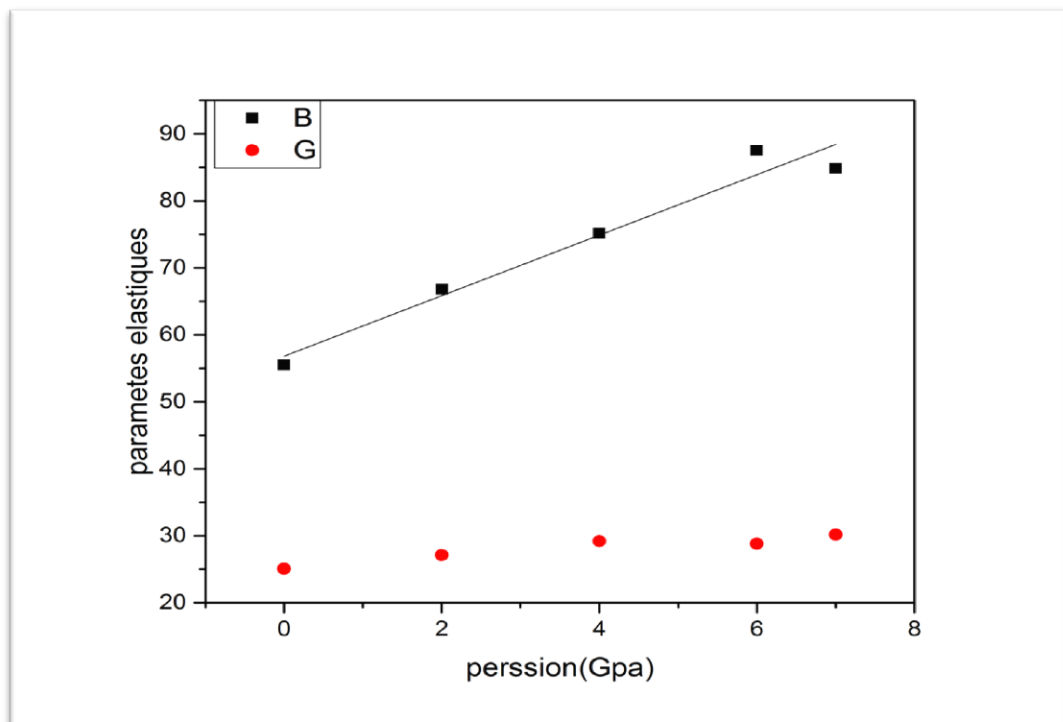


Figure III. 15 : Variation des modules d'élasticité B et G avec la pression pour $BaWO_4$.

Tableau III.9 : coefficient de pression de premier ordre B_0 et ($B' = \frac{\partial B}{\partial P}$) tiré de l'équation $B(p)$.

	B_0	B'
Cal	56.81	4.51
The : [7]	56.28	4,76
Exp : [12]	57.00	3.50
[25]	52.00	5.00

La variation du rapport B/G en fonction de la pression pour $BaWO_4$ est schématisée sur la figure III.16. Pour le composé on constate une augmentation quasi linéaire de B/G avec la pression. Autrement dit, la pression augmente la ductilité de la structure scheelite $BaWO_4$.

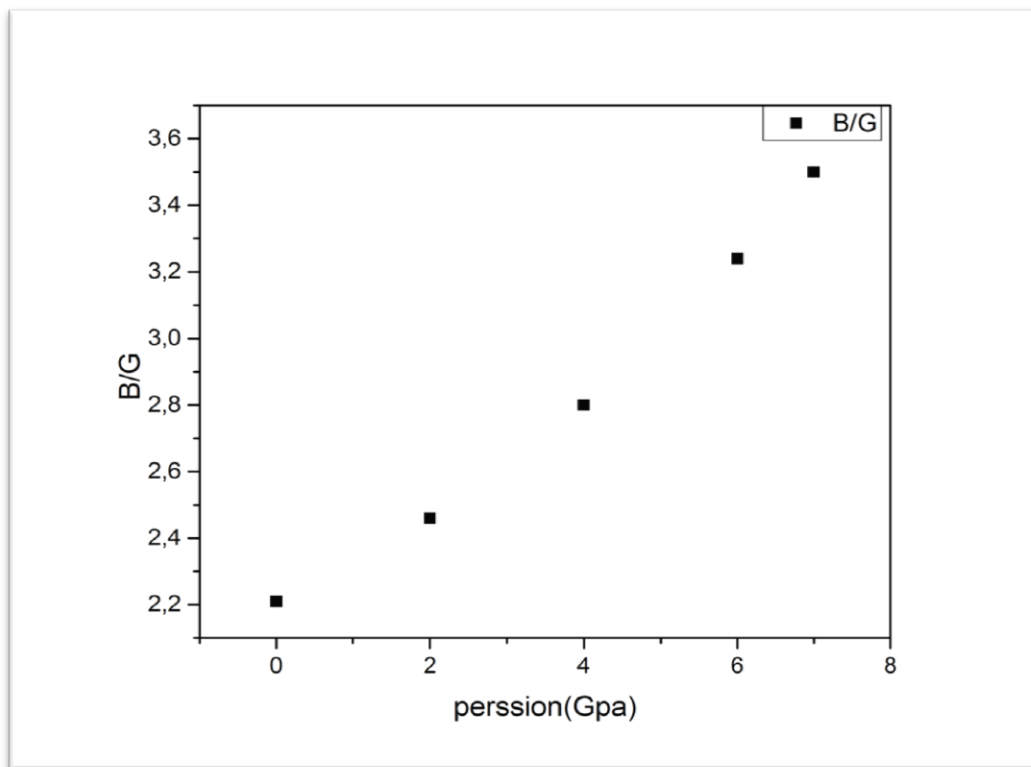


Figure III. 16 : Variation du rapport B/G des modules d'élasticité avec la pression pour $BaWO_4$.

III.4.4.1 L'effet de pression sur la stabilité mécanique de la structure BaWO₄ :

D'après ces résultats, on remarque que cette structure est stable mécaniquement vue les six conditions de stabilité mécanique pour un système tétragonale qui doivent être vérifiés :

$$M1 = C11 - P > 0; M2 = C11 - P - |C12 + P| > 0; M3 = (C33 - P) (C11 + C12) - 2 (C13 + P)^2 > 0; M4 = C44 - P > 0; M5 = C66 - P > 0; M6 = (C66 - P) (C11 - C12 - 2P) - 2 (C16)^2 > 0.$$

Les critères de stabilité mécaniques **M1**, **M2**, **M3**, **M4**, **M5**, et **M6** sont positives dans l'intervalle considéré de pression [0, 7 GPa]. En conséquence, BaWO₄ est stable dans la phase tétragonale au cours de cette gamme de pression. Nous pouvons remarquer aussi la décroissance de **M2**, **M4** et **M6** avec la pression, ce comportement implique que la structure étudiée peut devenir instable à haute pression. Cette prédiction est justifiée par les résultats expérimentales qui prouve l'existence d'un changement de phase de la structure scheelite en une phase dite fergusonite à 7 GPa [9, 12].

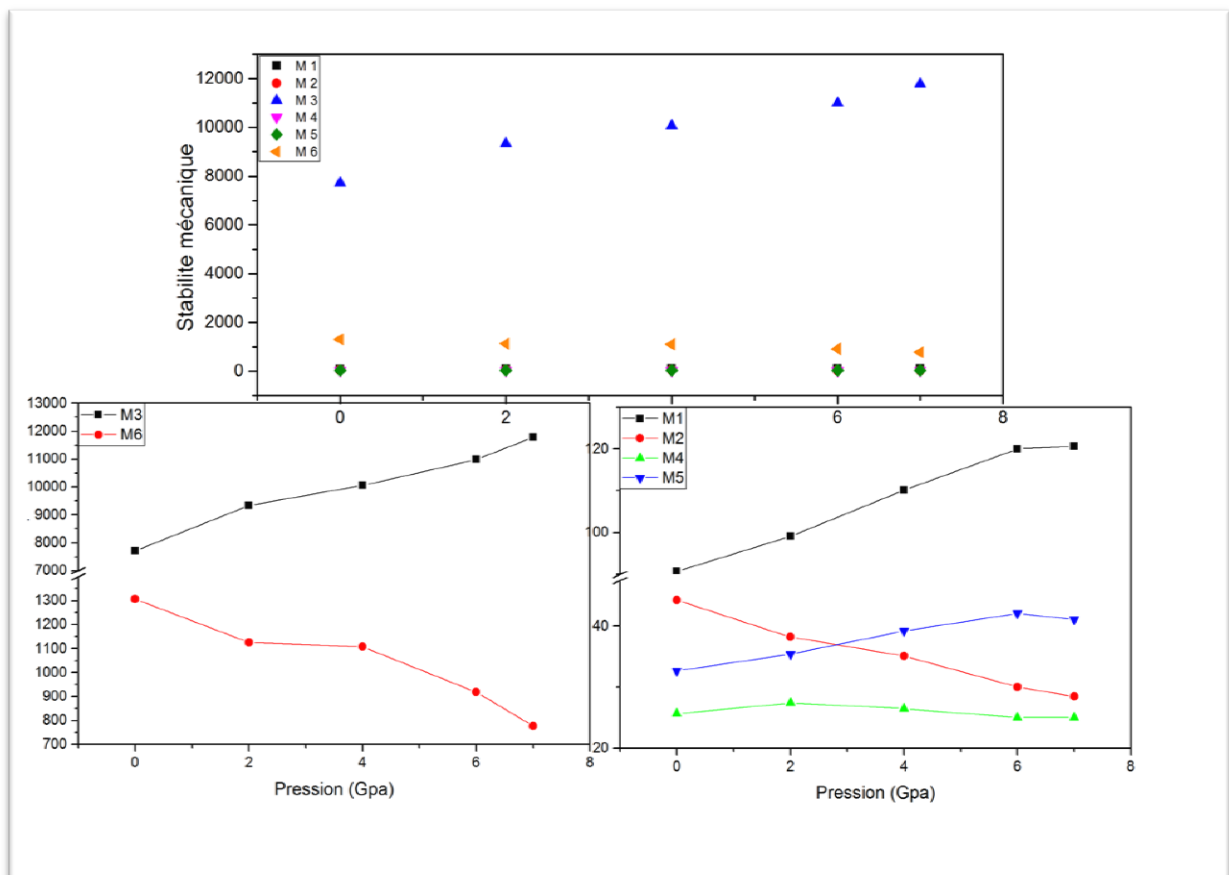


Figure III. 17 : Evolution des conditions de stabilité mécanique en fonction de la pression pour la structure BaWO₄ dans sa phase scheelite.

Reference:

- [1] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, and I. J. Bush, "CRYSTAL09 user's manual," *University of Torino, Torino*, vol. 6, 2009.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 86 (1964).
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1113 (1965).
- [4] J. P. Perdew and Y. Wang "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [5] F. Gatt, "Etude ab initio des propriétés structurales; électroniques; élastiques et optiques des composés III-P," 2014.
- [6] H. Zhang, T. Liu, Q. Zhang, X. Guo, M. Song, and J. Yin, "First-principles study on electronic structures and color centers in BaWO₄ crystal with barium vacancy," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, pp. 1538-1543, 2009.
- [7] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, and B. Deghfel, "First Principles Study of Structural and Elastic Properties of BaWO₄ Scheelite Phase Structure under Pressure," *Analysis*, vol. 2044, p. 10001143, 2015.
- [8] L. Cavalcante, J. Sczancoski, J. Espinosa, J. A. Varela, P. Pizani, and E. Longo, "Photoluminescent behavior of BaWO₄ powders processed in microwave-hydrothermal," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 474, pp. 195-200, 2009.
- [9] D. Errandonea and F. J. Manjón, "Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals," *Progress in Materials Science*, vol. 53, pp. 711-773, 2008.
- [10] A. Sassi, "Calcul ab initio des propriétés..." Doctorat, Annaba, 2009.
- [11] V. Panchal, N. Garg, A. Chauhan, and S. M. Sharma "High pressure phase transitions in BaWO₄," *Solid state communications*, vol. 130, pp. 203-208, 2004.
- [12] V. Panchal, N. Garg, A. Chauhan, and S. M. Sharma, "High pressure phase transitions in BaWO₄," *Solid state communications*, vol. 130, pp. 203-208, 2004.
- [13] M. Tyagi, S. Singh, A. Chauhan, and S. Gadkari, "First principles calculation of optical properties of BaWO₄: A study by full potential method," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, pp. 4530-4535, 2010.
- [14] S. Chahra, "Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb(1-x)CaxS, Pb(1-x)CaxSe et Pb(1-x)CaxTe," UNIVERSITE BADJI MOKHTAR

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY, -2010.

- [15] E. Dieulesaint and D. Royer, *Ondes élastiques dans les solides: application au traitement du signal* vol. 13: Masson, 1974.
- [16] H. Khelifa, "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa_3 ," Doctorat, Setif, 2013.
- [17] M. Born, "On the stability of crystal lattices. I," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1940, pp. 160-172.
- [18] M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon," ed: Oxford, 1956.
- [19] W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928)," *There is no corresponding record for this reference*, 1908.
- [20] A. Reuss, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle," *Z. Ang. Math. Mech.*, vol. 9, pp. 49-58, 1929.
- [21] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [22] S. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.
- [23] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Maabed, R. Khenata, and S. Bin-Omran, "Structural, elastic, electronic and optical properties of KAlQ_2 (Q= Se, Te): A DFT study," *Solid State Sciences*, vol. 48, pp. 72-81, 2015.
- [24] J. F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*: Oxford university press, 1985.
- [25] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F. Manjón, A. Segura, C. Ferrer-Roca, R. Kumar, O. Tschauer, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, and S. Radescu, "Determination of the high-pressure crystal structure of BaWO_4 and PbWO_4 ," *Physical Review B*, vol. 73, p. 224103, 2006.

Conclusion générale

Conclusion générale:

Dans le présent travail, nous avons présenté une étude ab-initio de l'effet de pression sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques du composé ternaire **BaWO₄** dans sa phase scheelite. Cette étude est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) et l'approche des pseudopotentiels à ondes planes comme sont implémentées dans le code **CASTEP** dans le cadre de l'approximation **GGA-PW91**. Les résultats de notre étude sont résumés comme suit :

- ✓ Les paramètres de maille obtenue à pression zéro sont en bon accord avec l'expérience.
- ✓ L'étude des propriétés électronique montre que **BaWO₄** est un semi-conducteur à grand gap direct. L'analyse de la densité d'états montre que le gap de **4.68 eV** vient des états **W-d** et **O-p**.
- ✓ Les sept valeurs indépendantes du tenseur d'élasticité calculé montrent que ce composé est ductile et stable selon les critères de Pugh. L'analyse de la surface de représentation **3D** de la dépendance directionnelle du module de Young du **BaWO₄** indique que ce matériau possède une anisotropie élastique très prononcée.
- ✓ Les résultats de calcul de l'effet de pression montrent que les paramètres de maille décroissent avec la pression, cette décroissance est quadratique. L'analyse du comportement des distances interatomique sous pression implique que la liaison **W-O** est plus rigide que la liaison **Ba-O**.
- ✓ Sous pression, les **C_{ij}** décroissent linéairement. La structure **BaWO₄** reste stable mécaniquement dans cette gamme d'énergie selon les critères de stabilité général de Pugh.
- ✓ Aucun effet remarquable, soit quantitatif ou qualitatif, a été observé du comportement des propriétés électronique du **BaWO₄**. La faible variation du gap (de l'ordre de **mV**) est due à l'origine du gap (**W-O**).

الملخص

أهداف هذا العمل هي لحساب الخصائص الهيكلية والالكترونية والمرنة ل $BaWO_4$ هيكل scheelite في صفر الضغط وسلوك هذه الخصائص حتى ضغط يصل إلى 7 جيجا. يتم تنفيذ العمليات الحسابية كجزء من نظرية الوظيفية ذات الكثافة (تجهيز الدوائر) باستخدام تقريب GGA -PW91 نتائجا في اتفاق جيد مع البيانات التجريبية والنظرية الأخرى المتاحة. تم حساب هيكل الشبكة وكثافة الحالات الرسوم البيانية وتحليلها، ويظهر هذا المركب سلوك أشباه الموصلات مع وجود فجوة كبيرة المباشرة..

هذا العمل انجز ببرنامج **CASTEP**

الكلمات المفتاحية : برنامج الخصائص الهيكلية والالكترونية والميكانيكية (المرونية) **CASTEP, DFT,**

Résumé :

Les objectifs de ce travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques et élastiques de la structure ternaire scheelite $BaWO_4$ à pression nulle et le comportement de ces propriétés avec la pression jusqu'à **7 GPa**. Les calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation **GGA** et la fonctionnelle **PW91**. Nos résultats sont en bon accord avec les autres données des expérimentales et théoriques disponibles. La structure de la bande et la densité des états des diagrammes ont été calculés et analysés, ce composé démontre un comportement semi-conducteur avec un grand gap direct.

Abstract:

The aims of this work is the calculation of structural, electronic and elastic properties of the ternary $BaWO_4$ scheelite structure at zero pressure and their behavior with pressure up to 7 GPa. The calculations are conducted in the framework of the density-functional theory (DFT) using the GGA approximation and the PW91 functional. Our findings are in good agreement with other experimental and theoretical available data. The band structure and density of states diagrams have been calculated and analyzed, this compound demonstrate semiconducting behavior with direct large band gap.

Keywords: code DFT; $BaWO_4$; scheelite; structural electronic and elastic properties; pressure.