

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique
LABORATOIRE LASICOM : laboratoire des surfaces, interfaces et couches minces

MEMOIRE DE MASTER

En physique des matériaux

Sur le thème :

**Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques de
double tungstate $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$**

Par :

Arioumlil Hanane

Soutenu le 10/11/2021 devant le jury composé de :

Mme A.Ali Messaoud	MCA, USDB1	Présidente
Mr M.Derbal	Professeur,USDB1	Examineur
Mme F. Bouamra	MCA, USDB1	Encadreur

Remerciments

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force la santé pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

*Je tiens tout d'abord à remercier **Dr. Faiza Bouamra** pour m'avoir encadrée tout au long de mon mémoire. Je tiens également à le remercier pour sa disponibilité, son aide et son soutien.*

*Je remercie beaucoup **Pr.Mourad Derbal** examinateur de ma soutenance pour l'honneur qu'il a fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je remercie **Dr.Anissa Ali Messaoud** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie également tous mes enseignants membres du laboratoire **LASICOM**.*

Dédicace

Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement :

*A mes chers parents,
qui m'ont aidé de,
près et de loin.*

*A mes chers sœurs
Wafaa et Amina
A mon frère
Mohamed*

*A toutes mes chères amies
Soumia, Roumaissa, Ihssene, Ahlem, Nadia, Safaa, Hadjer Khaoula, Soufi Asma.*

ملخص:

يستخدم التنغلات المزدوجة $AB(WO_4)_2$ على نطاق واسع بسبب تطبيقاتها في عدة مجالات، وخصوصاً في الليزر. والهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية للتنغسات المزدوجة $NaY(WO_4)_2$ ، استناداً إلى نظرية دالة الكثافة SCF-LCAO-DFT-B3LYP باستخدام برنامج CRYSTAL17. $NaY(WO_4)_2$ هو عازل ذو شريط طاقة واسع يقدر بـ $5.38eV$ ، وهذا ما يؤكد تحليل بنية شريط الطاقة. يتم تحديد مكونات CBM و VBM في الذرات و المدارات الذرية OA باستخدام كثافة الحالة (DOS) و LDOS و PDOS. وأخيراً تحليلات Mulliken مُمثلة و مُناقشة. تمت مناقشة جميع نتائجنا ومقارنتها مع المؤلفات.

الكلمات المفتاحية :

التنغسات المزدوجة $NaY(WO_4)_2$, DFT , B3LYP , CRYSTAL17 , الليزر.

Abstract:

$AB(WO_4)_2$ double tungstates are widely used because of their applications in several fields, especially in lasers.

The main objective of this work is to study the structural and electronic properties of double tungstates $NaY(WO_4)_2$, based on the periodic SCF-LCAO-DFT-B3LYP approximation using the CRYSTAL17 program. $NaY(WO_4)_2$ is an insulator with a large gap of $5.38eV$ this is confirmed band structure analysis. Composition of CBM and VBM in atoms and OAs is determined with total Density of State (DOS), LDOS and PDOS. Finally, Mulliken population analysis is represented and discussed. All our results are discussed and compared with work from literature.

Key words: Double tungstate, $NaY(WO_4)_2$, DFT, B3LYP, CRYSTAL17, laser.

Résumé :

Les tungstates doubles $AB(WO_4)_2$ sont largement utilisés en raison de leurs applications dans plusieurs domaines, notamment dans les lasers.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés structurales et électroniques de tungstate double $NaY(WO_4)_2$, en se basant sur l'approximation périodique SCF-LCAO-DFT-B3LYP en utilisant le programme CRYSTAL17. $NaY(WO_4)_2$ est un isolant avec un grand gap de $5.38eV$, ce qui est confirmé par l'analyse de la structure de bande. La composition de CBM et VBM en atomes et OAs est déterminée avec la densité d'état (DOS) totale, LDOS et PDOS. Enfin, l'analyse de la population de Mulliken est représentée et discutée. Tous nos résultats sont discutés et comparés aux travaux de la littérature.

Mots clés : Double tungstate, $NaY(WO_4)_2$, DFT, B3LYP, CRYSTAL17, laser.

Table de matières

Dédicace

Remerciements

Résumé

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Notion et Abréviation

Introduction générale 1

Chapitre 1 : Recherche Bibliographique :

1-Introduction sur le matériau 4

2-Les tungstates 4

2-1- Généralités 4

2-2-Les doubles tungstates 5

3-Les Techniques d'élaboration 7

3-1-La méthode des sels fondus (MMS) 8

3-2-La technique Czochralski (CZ) 8

4-Les propriétés physique 8

4-1- Propriétés Structurales 8

4-1-1-Propriétés structurales de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 11

4-2-Les propriétés électroniques 15

4-2-1-les propriétés électroniques des Tungstates 15

4-2-2-Le réseau réciproque 15

4-2-3-la structure de Bande des Tungstates type Scheelite 16

4-3-Les propriétés magnétique 17

4-4-Les propriétés élastiques 18

5-Le dopage de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 18

5-1- $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}$ 18

5-2- $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}^{3+}$ 20

5-3- $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ 21

6-Conclusion 23

Table de matières

Chapitre 2 : Approche Ab-initio

1-Introduction	25
2-L'équation de schrodinger pour un système périodique	25
2-1-L'hamiltonien	26
2-2-La fonction d'onde Ψ	25
3-l'approximation de Born Oppenheimer	26
4-Le théorème de Bloch	26
5-L'énergie totale du système	28
6-La théorie de la fonctionnelle de la densité	29
6-1-Le théorème de Hohenberg et Kohn	29
6-2-L'approche de Kohn et Sham	30
7-fonctionnelle d'échange et corrélation	31
7-1-Approximation de la Densité Locale (LDA)	32
7-2-Approximation du Gradient généralisé (GGA)	33
7-3-Fonctionnelle hybride B3LYP	34
8-Résolution des équations de Kohn-Sham	34
9-L'analyse de population de Mulliken	35
10-présentation du programme CRYSTAL 17	36
Chapitre 3 : Résultats et Discussions	39
1-Introduction	40
2-Détails de calcul et modèle géométrique	40
3-Propriétés structurales de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	45
3-1-L'étude de la relaxation et la reconstruction structurales	47
3-1-1-L'étude de relaxation et reconstruction pour la supercellule (1×1×2)	48
4-Les propriétés électroniques	50
4-1-la structure de bandes d'énergie	50
4-2-La densité d'états	52
4-2-1-La densité Local LDOS	53
4-2-2-La densité Partielle PDOS	54
5-L'analyse de Population de Mulliken	56
5-1 La charge de recouvrement et l'état d'oxydation	57

Table de matières

6-Conclusion	59
Conclusion Générale	60
BIBLIOGRAPHIE	61

Liste des tableaux et Figures

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates.....	6
Figure 1.2 : La wolframite (Fe, Mn) WO ₄ , (Inde).....	7
Figure 1.3 : la structure cristalline de scheelite CaWO ₄	9
Figure 1.4 : Échantillons de cristal de scheelite pur.....	9
Figure 1.5: a, b sont des Scheelites de Xuebaoding-chine , c : Cristaux de Scheelite entre fluorite verte cubique transparente	10
Figure 1.6 : Le Crystal NYW à l'état brut.....	12
Figure 1.7: la structure cristalline de NaY(WO ₄) ₂	13
Figure 1.8 : Structure optimisée de l'ion.....	13
Figure 1.9 : la zone de Brillouin de système tétragonal, les directions et les points de hautes symétrie...	15
Figure 1.10 : diagramme de structure de bande pour.....	16
Figure 1.11 : Eclatement des niveaux d'énergie de l'ion ytterbium trivalent en sept niveaux Stark.....	19
Figure 1.12 : (a) Vue générale de la cellule unitaire Yb ³⁺ : NaY (WO ₄) ₂ , (b) Représentation polyédrique correspondante.....	19
Figure 1.13 : les boules de cristal Yb ³⁺ : NaY (WO ₄) ₂ à l'état brut.....	20
Figure 1.14 : Vue générale de la cellule unitaire du cristal NaY _{1-x} Nd _x (WO ₄) ₂	21
Figure 1.15 : le Crystal de NaY (WO ₄) ₂ :Eu ³⁺	22
Figure 2.1 : Représentation de la cellule élémentaire primitive dans un réseau direct et les vecteurs de translation fondamentaux.....	27
Figure 2.2 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	36
Figure 3.1 : la cellule primitive de NaY (WO ₄) ₂	41
Figure 3.2 :la cellule primitive de NaY (WO ₄) ₂ Après la substitution de l'atome Y par l'atome Na.....	41
Figure 3.3: la supercellule de NaY (WO ₄) ₂	43
Figure 3.4 : Paramètres de relaxation Δz et reconstruction Δx, Δy suivant de la cellule primitive de NaY(WO ₄) ₂	47
Figure 3.5 : Vue perspective avec présentation des paramètres de la reconstruction (Δx) et (Δy) et de la relaxation (Δz) de supercellule de NaY (WO ₄) ₂	50
Figure 3.6 : structure de bandes d'énergie de la structure NaY (WO ₄) ₂	51
Figure 3.7 : La densité d'état totale (DOS) de NaY (WO ₄) ₂	53
Figure 3.8 : La densité Locale (LDOS) de NaY (WO ₄) ₂	53
Figure 3.9 : PDOS orbital 2s et 2p de l'atome Na.....	54

Liste des tableaux et Figures

Figure 3.10: PDOS des OAs s, p et d d'atome Y.....	54
Figure 3.11:PDOS des OAs s, p et d de l'atome W.....	55
Figure 3.12: la densité partielle PDOS d'atome Y projeté sur les orbital s, p.....	55
Figure 3.13: Structure de bandes d'énergie et DOS pour la supercellule (1x1x2)p.....	56
Figure 3.14 : charge de recouvrement et charge de valence entre proches voisins.....	58

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : des données cristallographiques des structure de type AB (WO ₄) ₂	11
Tableau 1.2 : Données cristallines et d'affinement pour NaY (WO ₄) ₂	14
Tableau 1.3 : les coordonnées atomiques pour NaY (WO ₄) ₂	14
Tableau 1.4 : Eg de différents tungstates.....	17
Tableau 1.5 : Valeurs des constantes élastiques Cij (10 ⁹ N/m ²) du cristal NaY (WO ₄) ₂	18
Tableau 1.6 : Constante de réseau des cellules unitaires des échantillons de Eu ³⁺ : NaY (WO ₄) ₂	22
Tableau 3.1 : les paramètres de maille a, b et c optimisée de la supercellule (1 × 1 × 2) NaY(WO ₄) ₂	42
Tableau 3.2 : Energie totale, nombre de cycle d'optimisation d'un cycle SCF et temps de calcul nécessaire par les deux méthode LDA et B3LYP.....	44
Tableau 3.3 : les paramètres de maille optimisées de cellule primitive NaY(WO ₄) ₂ et la comparaison avec la littérature.....	46
Tableau 3.4 : les valeurs de l'énergie totale correspondant au structure optimisée NaY(WO ₄) ₂	46
Tableau 3.5 : Paramètres de reconstruction Δx, Δy et de la relaxation Δz dans la cellule primitive de NaY (WO ₄) ₂ . Les signes (+) et (-) traduisent les déplacements inférieurs et extérieurs des positions d'équilibre des atomes.....	48
Tableau 3.6 : Paramètres de reconstruction Δx, Δy et de relaxation Δz dans la supercellule optimisée de NaY(WO ₄) ₂	49
Tableau 3.7 : Largeur de la bande interdite obtrnus par les deux approxiamtions B3LYP et LDA.....	51
Tableau 3.8 : distances en (Å) entre les atomes proches voisins A-B avant et après optimisations.....	57
Tableau 3.9 :la charge de recouvrement entre l'ion d'oxygène et ses proches voisins.....	57
Tableau 3.10 : charge totale et état d'oxydation d'un site A et ses proches voisins après optimisations...	58

Notation et Abréviation

Constantes physiques :

Symbole	Valeur	Description
e	$\approx 1.60 \times 10^{-19} \text{C}$	Charge élémentaire
c	$299792458 \text{m.s}^{-1}$	Célérité de la lumière dans le vide
h	$\approx 6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$	Constante de Planck
ħ	$\approx 1.05 \times 10^{-34} \text{ J.s}$	Constante de Planck réduite
ε₀	$\approx 8.85 \times 10^{-12} \text{m}^{-3} \cdot \text{Kg}^{-1} \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$	Permittivité du vide
m_e	$\approx 9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$	La masse de l'électron

Abréviations :

Symbole	Description
RE	Rare earth
CZ	Czochralski
RPM	γ -RbPr (MoO ₄) ₂
MMS	Molten salt method
BZ	Brillouin zone
E _g	Energie de Gap
RPE	La résonance paramagnétique électronique
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg et Kohn

Notation et Abréviation

K-S	Kohn et Sham
LDA	Local Density Approximation
GGA	Generalized Gradient Approximation
B3LYP	Bécké à 3 paramètres Lee Yang Parr
E_F	Energie de Fermi
m_e	Masse effective de l'électron
DFT	Density functional theory
LCAO	Linear combination of atomic orbitals
SCF	Champ auto-coherent (self-consistent field)
CBM	Le minimum de la bande de conduction
VBM	Le maximum de la bande de valence
PZBI	La première zone de Brillouin Irréductible

Introduction générale :

Les matériaux luminescents font aujourd'hui, partie intégrante de notre environnement journalier. On les trouve presque partout à cause de leurs applications dans plusieurs domaines, à l'éclairage dans les tubes fluorescents, à la visualisation des écrans de télévision, à celle des écrans des nouveaux calculateurs, des écrans des machines à traitement de texte et les lampes fluorescentes ainsi que les écrans émissifs [1], ils peuvent aussi être utilisés comme capteurs pour mesurer la température et des pressions élevées qui sont difficiles à mesurer avec d'autres méthodes en raison de leur ultra-sensibilité dans ce but, de nombreuses activités de recherches visent à développer des nouveaux matériaux [2]. Les matériaux luminescents sont pour la plupart, des matériaux inorganiques solides, Parmi ces matériaux qui sont utilisés comme hôte promoteur de lasers, sont les tungstates de formule générale AWO_4 . La plupart des tungstates présentent une symétrie tétragonale, ils ont une famille très importante ayant de larges applications dans des plusieurs domaines comme la photoluminescence, la catalyse et la photocatalyse et les capteurs d'humidité...ect, ils sont aussi considérés comme une source d'auto-activation de la luminescence, ils possèdent une grande stabilité chimique, un coefficient élevé d'absorption des rayons X et un rendement élevé de la luminescence, ils sont largement pratiqués depuis des années car ils conviennent comme matériaux hôtes pour une variété de luminophores inorganiques [3].

Les tungstates sont divisés en plusieurs familles : les oxo tungstates les doubles ou binaires et les tri-tungstates etc... Ces deux familles impliquent un grand nombre de cations répartis à travers tout le tableau périodique (alcalins, alcalino-terreux, métaux, métaux de transition, lanthanides) [3]

Dans ce travail, on s'intéresse au type tungstate double qui est le $NaY(WO_4)_2$.

En tant que cristal hôte de laser ce dernier avec la structure de la scheelite ($CaWO_4$) s'est avéré être un réseau hôte prometteur pour les ions laser et a fait l'objet d'une attention considérable ces dernières années.[4] Nous nous intéressons avec ce composé qui appartient à la structure tétragonale dont le groupe spatial est $I4_1/a$ et avec une structure appartient à la structure scheelite ($CaWO_4$), parmi ses propriétés : il est luminescent et non métallique.[4]

Le but de notre travail est d'étudier, théoriquement par la méthode LCAO-SCF-B3LYP ab initio, implémentée dans le code CRYSTAL17, les propriétés structurales, électroniques du $NaY(WO_4)_2$ à l'état pur.

Ce mémoire, sera développé en plusieurs parties :

- Le premier chapitre est consacré à une description générale des tungstates et les doubles tungstates, de l'état de l'art de ses principales propriétés telles que la structure cristalline, et différents domaines d'applications.
- Le 2^{ème} chapitre décrit les méthodes et les approximations des calcul ab initio ainsi que les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Le dernier chapitre est réservé à la présentation des résultats obtenus avec une discussion des propriétés structurales, électroniques de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ à l'état pur.

Recherche Bibliographique

Chapitre 01

1-Introduction sur le matériau :

Il y'a environ 10 ans plusieurs études ont été faite pour la synthèse et l'examen physico-chimique des doubles molybdates et tungstates avec différentes compositions, une contribution importante au développement de cette nouvelle classe a été apportée par le collectif créatif de V. I. Spitsyn et V. K. Trunov, ainsi que de M. V. Mokhosoev, A. A. Ma et d'autres auteurs [5].

Actuellement, les bi-tungstates ou bien appelé aussi les doubles tungstates, ont attiré beaucoup d'attention à cause de leurs stabilité chimique remarquable dans l'air et leurs une efficacité d'émission élevée dans plusieurs conditions ils ont fait l'objet de plusieurs applications dans le domaine de la spectroscopie et précisément pour les lasers [6] , dans la littérature, nous avons constaté que peu de travaux théoriques ont été réalisés sur ces matériaux tous simplement parce que ce type de matériaux est synthétisé expérimentalement. C'est dans ce contexte que notre sujet a été élaboré. Dans ce mémoire de master on présente une étude théorique des propriétés structurales, électroniques de tungstate de formule $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, cette étude est réalisée à l'aide du programme Crystal17 installé au cluster de l'université de Pau.

2-Les tungstates :

2-1- Généralités :

Les tungstates sont une famille très importante de matériaux inorganiques (qui représente des composés chimiques qui ne contiennent pas de carbone [7], et restent des matériaux dominants utilisés dans l'éclairage et la télévision tel que le tungstène. [8] avec large gamme d'application dans plusieurs domaines, dont la photoluminescence [9], les applications micro-ondes [10], les fibres optiques [11], les matériaux scintillateurs [12], les capteurs d'humidité [13], la catalyse, la photocatalyse [14] etc...Parmi ses caractéristiques ils sont considérés comme une source d'auto-activation de la luminescence, un coefficient élevé d'absorption des rayons X, avec une grande stabilité chimique [3]. D'après KAMINSKII et al, les tungstates de formule générale $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$ forment une large classe de réseaux hôtes intéressants pour les ions de terres rares (RE) [15].

Les tungstates ont caractérisé par une température très élevée. [16].et ils existent en plusieurs phases, on trouve parmi eux : les scheelites CaWO_4 sont composés des ions monovalents A et des

ions trivalents B sont localisés sur les sites Ca^{2+} (CaWO_4), quand on remplace Ca par Fe ou Mn on trouve les matériaux qui sont reconnais par les Wolframites.

La plupart des cristaux de tungstates $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$, possèdent une symétrie tétragonale, les ions monovalents A et trivalent B sont localisés sur les sites Ca^{2+} (CaWO_4) selon une répartition aléatoire, ils sont évolués par la méthode Czochralski **CZ** [16].

2-2-Les doubles tungstates :

Depuis les années 1960, Klevtsov et klevtsova ont mené des recherches approfondies sur les doubles tungstates de type $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$, ou A est un métal alcalin, et B est un cation trivalent [6].

La formule générale des tungstates doubles est : $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$ avec $\text{A}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$, et $\text{B}^{3+} = \text{Y}, \text{Bi}, \text{In}, \text{Al}, \text{Ag}, \text{La}$ et les lanthanides (Ce^{3+} - Lu^{3+})[17].

- En plus, et d'après la littérature, on peut trouver plus de 20 structures cristallines (figure 1) dérivent de ces familles [17], comme SrWO_4 , CoWO_4 , $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$.

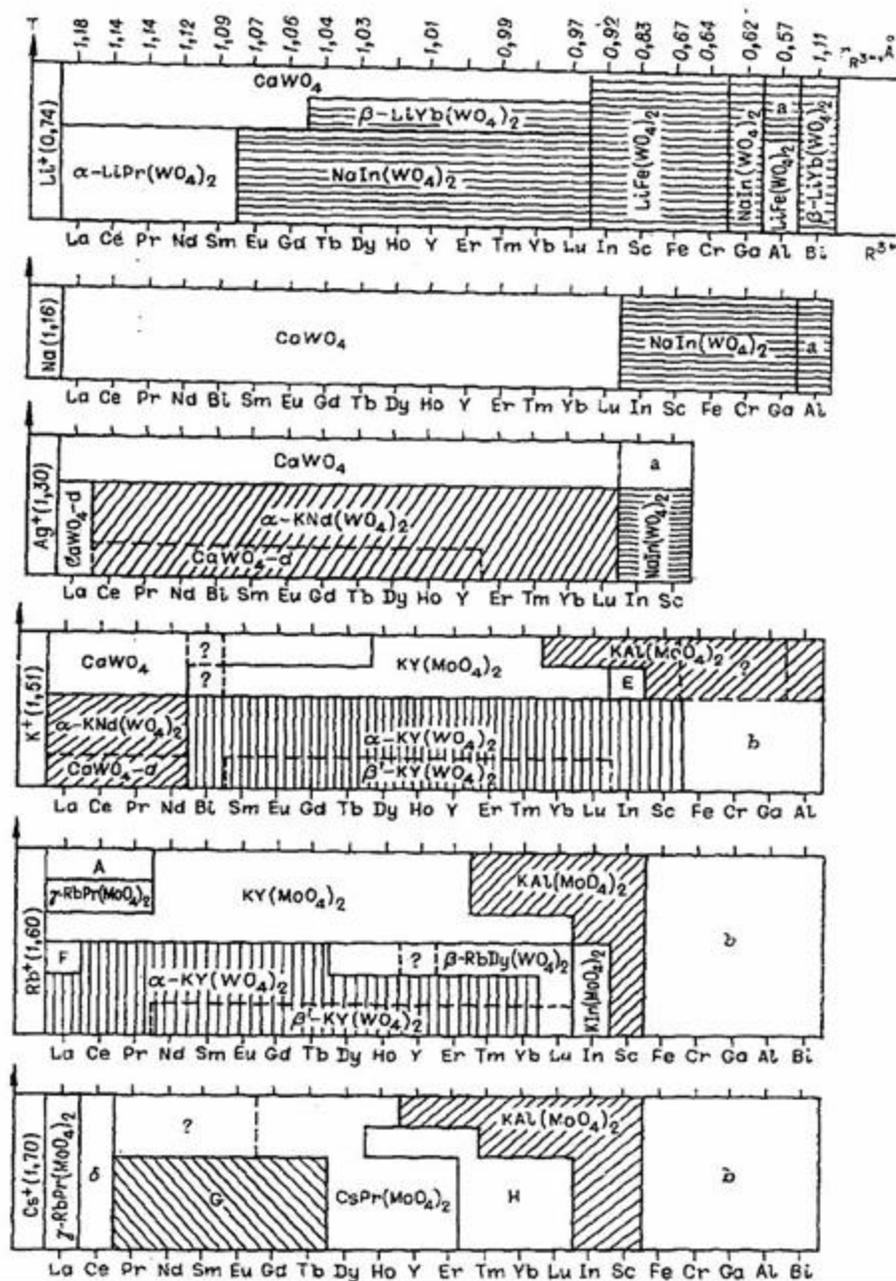


Figure 1.1 : Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates [5]

Dont on les résume dans les quatre familles suivantes :

1. Scheelite CaWO_4 est un minéral d'oxyde de calcium et de tungstène (CaWO_4) elle constitue de 63,65% de tungstène (W) dans sa forme pure. [17]
2. Type $\gamma\text{-RbPr}(\text{MoO}_4)_2$:
Appelée aussi la structure RPM, elle représente la deuxième grande famille dans les tungstates binaires, de structure pseudo-tétraogonal orthorhombique (groupe spatial

- P4nnc) très proche de la structure scheelite, plusieurs familles sont liées à cette famille comme CsPr (WO₄)₂ et KAl (WO₄)₂[18].
3. Type KAl (MoO₄)₂ : représente la 3^{ème} grande famille des doubles tungstates, elle rassemble toutes les structures de types KAl (MoO₄)₂ (tétraogonal en structure feuillet) et KLn (MoO₄)₂, en haute température ce type transforme en CaWO₄ et RbPr (MoO₄)₂. [16].
 4. Wolframite est un minéral d'oxyde de fer manganèse tungstène {(Fe, Mn) WO₄} elle cristallise dans un système monoclinique, elle est de couleur gris foncé à brun-noir d'un éclat brillant (figure 1.2) submétallique dans sa forme massive [17].



Figure 1.2 : La wolframite (Fe, Mn) WO₄, (Inde) [17]

3-Les Techniques d'élaboration :

Le développement des méthodes de synthèse possible est essentiel pour le succès de l'exploration de nouvelles propriétés et applications potentielles des nanomatériaux, Ici, nous présentons la méthode de synthèse de sel fondu (MSS), l'intérêt croissant des cristaux pour la recherche va faire apparaître de nouveaux procédés d'élaboration et la cristallogenèse va permettre d'obtenir des cristaux que la nature n'a pas su les créer, parmi les techniques de croissance, on peut distinguer les méthodes à croissance rapide (mm/h) (la méthode de tirage de Czochralski) et les méthodes à croissance lente (mm/jours) [16,19].

3-1-La méthode des sels fondus (MMS):

la méthode des sels fondus qui présente de nombreux avantages comme, une faible température de synthèse, petit diamètre de particule et un temps de frittage court par rapport à la méthode traditionnelle en phase solide (le procédé sol-gel et la méthode hydrothermale qui demandent toujours un processus de préparation).[20] et le mot « sel fondu » désigne tout milieu ionique qui contient d'anions et de cations inorganiques entre lesquels de fortes interactions électrostatiques permettent une cohésion du liquide [21].

3-2-La technique Czochralski (CZ) :

En 1918 ,cette technique a été développée pour la première fois par Jan Czochralski (qui lui a donné son nom), un chimiste polonais, la technique est une méthode populaire de croissance cristalline car elle permet de produire des cristaux de grande taille, sans dislocation, à un rythme relativement rapide, dans cette technique le cristal est cultivé en tirant lentement une graine/un fil/un capillaire de la surface libre d'une masse fondue contenue dans un creuset, et le matériau développé est fondu dans le creuset en le chauffe dans un four approprié.

Les avantages principaux de cette méthode sont :

- Sa vitesse de croissance relativement élevée
- La possibilité d'avoir des monocristaux de grande taille
- Le contrôle visuel : permet d'agir en temps réel sur les conditions de croissance
- Une grande adaptabilité à la diversité des matériaux. [22].

4-Les propriétés physique :

4-1- Propriétés Structurales :

Le composé CaWO_4 appelé Scheelite de structure tétragonale et $(\text{Fe},\text{MnWO}_4)$ est un Wolframite de monoclinique, sont des tungstates se trouvent en plusieurs famille les binaires et les ternaires, elles possèdent un grand nombre de cations réparti dans tout le tableau périodique (alcalins, alcalino-terreux, métaux, métaux de transition, lanthanides) , Le mot scheelite vient de chimiste suédois Karl Wilhem Scheele qui démontra l'existence de l'oxyde tungstique dans ce minéral en 1781, il est également utilisé pour déterminer la structure cristalline commune de ces composés,

elle contient 60.63% de tungstène (W) dans sa forme pure, les scheelites sont caractérisées par le groupe spatial $I4_1/a$ [17,23], elles cristallisent généralement dans des conditions de température élevée.

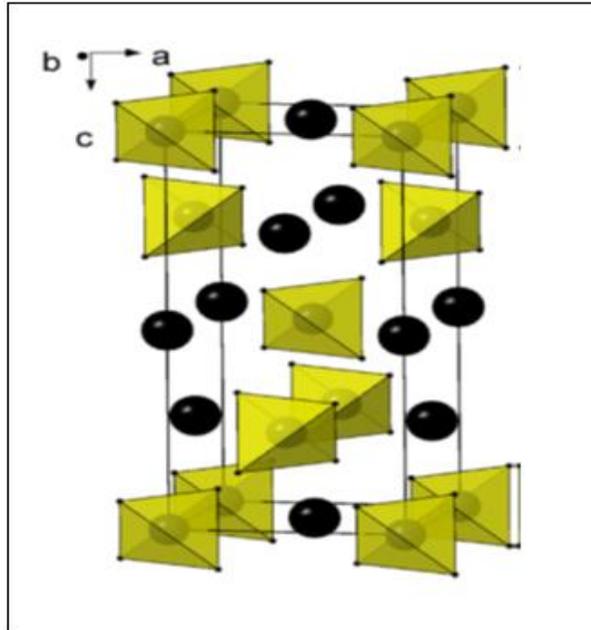


Figure 1.3 : la structure cristalline de scheelite CaWO_4 [23]

Les composés doubles tungstates existent en quatre structures reconnues :

- 1- les composés à structure scheelite pure (figure 5) de type AWO_4 (Où $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ ou Pb) et aux composés $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$. Elle est observable dans tout le domaine de température. [18]



Figure 1.4 : Échantillons de cristal de scheelite pur [24]

- 2- le type scheelite distordue CaWO_4 -d : où les cations ne sont pas en position parfaite observant une perte de symétrie (un passage en classe monoclinique) mais le motif est interchangeable par rapport à la scheelite, et la phase CaWO_4 n'est pas stable en théorie (métastable) avec une température de fusion égal à 1090°C [16].
- 3- les pseudo-scheelite monoclinique :de type $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$, $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ et $\beta\text{-RbDy}(\text{WO}_4)_2$:

Les trois structures ont une forme cristalline qui ressemble vers celle qui présentent les scheelites pures ainsi que l'arrangement cationique, ses paramètres de maille a, b sont proches et β tend vers 90° . $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$ et $\beta\text{-RbDy}(\text{WO}_4)_2$ ont les structures en feuillets sauf le $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ qui présente la structure tridimensionnelle en rubans [18].

- 4- les composés isostructuraux de $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$: ont la structure triclinique, sont très proche de classe précédente spécialement au motif des polyèdres de coordination de tungstène (W).[18]

La couleur des cristaux scheelites est grise ou blanche (incolore), mais elle vire souvent au rouge brun (figure 6), et elle est verte quand en ajoutant le cuivre Cu dans le réseau cristallin [25]

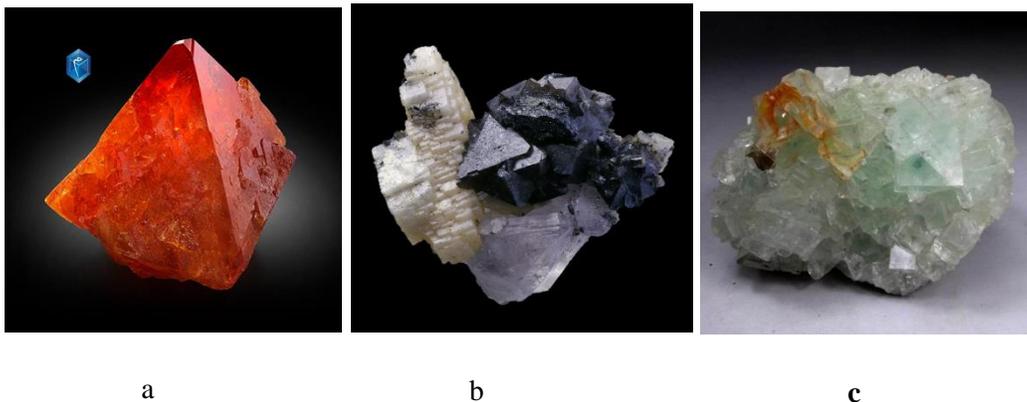


Figure 1.5: a, b sont des Scheelites de Xuebaoding-chine , c : Cristal de Scheelite entre fluorite verte cubique transparente [25]

Dans le tableau 1, nous avons présenté quelques exemples avec les données cristallographiques des tungstates de forme $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$ qui correspond aux structures suivantes :

Tableau 1.1 : des données cristallographiques des structure de type AB (WO₄)₂[23]

Composés	Groupe spatial	Paramètres de maille affinés (Å)			L'angle α, β, γ
		a	b	c	
LiGd (WO ₄) ₂	Structure quadratique I4 ₁ /a (88)	5,196 8	5,196 8	11,251 2	90
LiLaWO ₄) ₂		5,323 7	5,3237	11,535 8	90
NaLu (WO ₄) ₂		5,167 5	5,167 5	11,535 8	90
NaY(WO ₄) ₂		5,206 7	5,206 7	11,281 4	90
NaGd (WO ₄) ₂		5,246 8	5,246 8	11,381 9	90
NaLa (WO ₄) ₂		5,359 5	5,359 5	11,664 8	90
KLa (WO ₄) ₂		5,445	5,445	11,664 8	90

- Dans ce qui suis on s'intéresse au composé *NaY(WO₄)₂* :

4-1-1- Propriétés structurales de NaY(WO₄)₂ :

Les cristaux NYW appartient à la familles scheelite, cristallise dans une structure tétragonal de groupe de symétrie spatial I4₁/a $\equiv C_{4h}^6$ selon la notation de Schoenflies (Z=4) [26]. Les paramètres de maille de ce composé sont les suivants : a=b=0.524nm, c=1.138nm et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.



Figure 1.6 : Le Crystal NYW à l'état brut. [27]

Les atomes de la base cristalline occupent les positions suivantes dans la cellule élémentaire : le W^{+6} occupe les sites tétraédriques composés par les atomes d'oxygène, donc le $[WO_4]$ isolé est de symétrie Td . Les atomes Na et Y occupent les sites dodécaédriques composés par les atomes d'oxygène de groupe de symétrie D_{2d} .

Le composé $NaY(WO_4)_2$ peut contenir des pourcentages différents de Na et de Y il est exprimé par $Na_xY_{1-x}(WO_4)_2$. Dans notre cas les deux atomes sont au même pourcentage de 50% d'où $Na_{0.5}Y_{0.5}(WO_4)_2$. Dans la figure 1.7, nous avons représenté la structure de $Na_{0.5}Y_{0.5}(WO_4)_2$ chaque oxygène est partagé entre deux polyèdres et il est relié par deux atomes statistiques $1/2Y + 1/2Na$ et un atome W formant donc une structure en forme de filet [27,28].

Le tungstate de sodium et d'yttrium $NaY(WO_4)_2$ présente une excellente stabilité physico-chimique et a été récemment considéré comme un candidat hôte luminescent efficace.

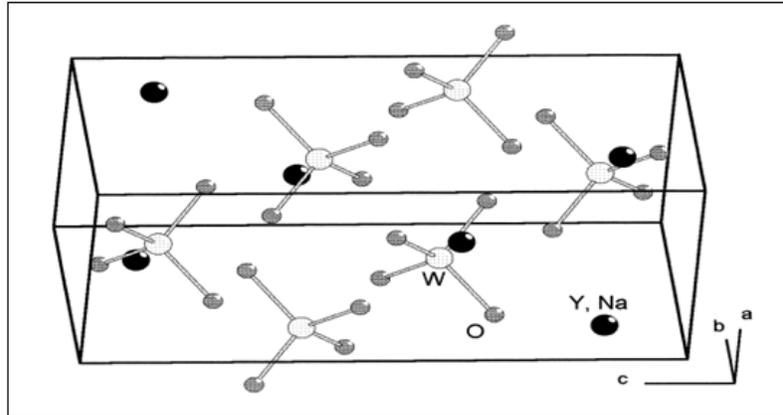


Figure 1.7: la structure cristalline de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ [29]

Les cristaux contenant des ions $(\text{WO}_4)^{2-}$ (figure 1.8) ont une structure tétraédrique centrosymétrique (W est au centre, les quatre autres atomes d'oxygène sont situés aux sommets du tétraèdre (figure 1.8)) et ils présentent une forte diffusion Raman stimulée et que sa susceptibilité électrique est supérieure à celle des autres ions, [20,28] et comme on le sait, les ions $(\text{WO}_4)^{2-}$ ont une forte absorption dans la région proche de l'ultraviolet [30].

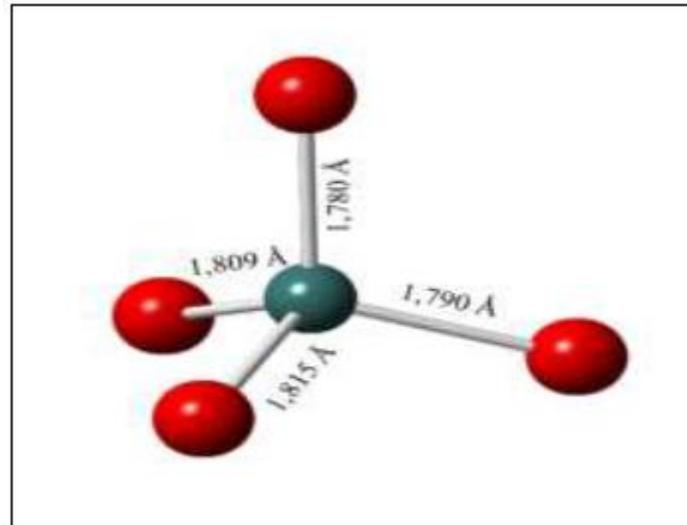


Figure 1.8 : Structure optimisée de l'ion WO_4 [31].

D'après les résultats obtenus par [6] la différence entre D_{calc} et D_{obs} est due à l'existence d'inclusions et de défauts dans le cristal, dans le tableau suivant (tableau 1.2), nous avons résumé les données cristallographiques de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$:

Tableau 1.2 : Données cristallines et d'affinement pour $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ [6]

Formule empirique	$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$
Classification par propriétés :	Luminescent, non métallique
Poids de formule	607.59
Système cristallin	Tetragonal
Groupe d'espace	$14_1/a$
Paramètres de réseau	$a=5.502 \text{ \AA}$, $c=11.251 \text{ \AA}$ et le volume $V=304.8 \text{ \AA}^3$
Z	4
D_{calc} (calculée)	6.62 g/cm^3
D_{obs} (mesurée)	6.51 g/cm^3

Le tableau 1.3 montre les coordonnées atomiques (X, Y, Z) pour $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$.

Tableau 1.3 : les coordonnées atomiques pour $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ [32].

Atome	X	Y	Z
W	0	1/4	5/8
$1/2\text{Na}+1/2\text{Y}$	1/2	3/4	5/8
O	0.158	0.491	0.7096

4-2-Les propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques ont une importance réside dans le fait qu'elles nous permettent de savoir le type de matériau et d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes d'un matériau [33].

4-2-1-les propriétés électroniques des Tungstates :

En raison de leur spectre Raman, les matériaux tungstates sont des matériaux diélectriques utilisés comme décaleurs de fréquences, et les propriétés électriques des tungstates de métaux de transition sont principalement caractérisées par une bande de près de la surface de Fermi [34].

4-2-2-Le réseau réciproque :

Le réseau réciproque du réseau direct tétragonal du composé double tungstate est un tétragonal. La Figure 8, représente le réseau réciproque tétragonal ainsi, la première zone de Brillouin (1BZ) et les points-k de haute symétrie (Γ -X-M-A-R-Z- Γ) utilisées dans les calculs de la structure de bande.

Cette zone montre que la bande d'énergie la plus élevée de Bv et l'état inférieur de la Bc sont situés au niveau du point Γ .

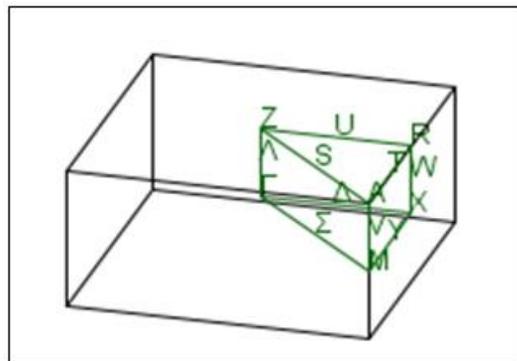


Figure 1.9 : la zone de Brillouin de système tétragonal, les directions et les points de hautes symétrie [35].

4-2-3-la structure de Bande des Tungstates type Scheelite :

Comme ils sont connus, les tungstates qui ont une structure type scheelite sont des isolants, l'énergie de bande interdite c'est l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction [36]

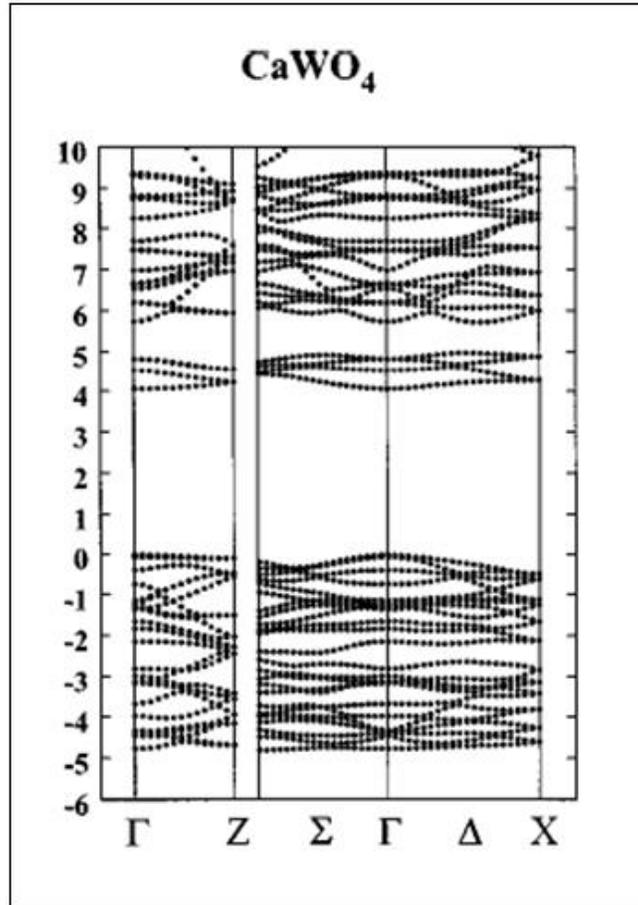


Figure 1.10 : diagramme de structure de bande pour CaWO_4 [37]

- Le tableau suivant montre des valeurs de E_g pour certains éléments de structure scheelite ($I_{41/a}$).

Tableau 1.4 : Eg de différents tungstates [38]

La structure	Energie de gap (ev)	
	[38]	[39]
CaWO ₄	4.94	4.4-6.8
BaWO ₄	5.26	4.8-5.2
SrWO ₄	5.08	4.65
CdWO ₄	4.15	4-5
ZnWO ₄	3.9-4.4	3.8-5.7
PbWO ₄	3.8-4.2	3.7-4.7
CuWO ₄	2.3	2.1-3.6

4-3-Les propriétés magnétiques :

Au début de 21^e siècle, l'intérêt des propriétés magnétiques des doubles tungstates dopés avec des ions de terres rares est observé, une des techniques expérimentales utilisées est la résonance paramagnétique électronique (RPE) qui permet :

- D'étudier directement l'état fondamental et la symétrie du site local des ions de terres rares dans le cristal,
- L'étude des transitions de phase ferroélastiques,
- Décrire le degré d'anisotropie et la température de Curie-Weiss.

La RPE est la seule technique utile pour déterminer la symétrie exacte des ions dopés. Les propriétés magnétiques des ions sont déterminées par la nature de l'état fondamental qui n'est pas complètement pur et contient souvent des mélanges d'états excités [40].

4-4-Les propriétés élastiques :

Le tungstate de structure tétragonale de structure scheelite a une énergie de phonon faible, de sorte que les propriétés luminescentes du phosphore ne sont pas affectées, la méthode ultrasonique a été utilisée pour déterminer les constantes élastiques, $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ a une structure tétragonale qui appartient à la famille scheelite. La matrice des modules élastiques de ces matériaux contient sept constantes indépendantes (tableau 1.5) [41]

Tableau 1.5 : Valeurs des constantes élastiques C_{ij} (10^9 N/m^2) du cristal $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ [41]

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{16}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
143.1 \pm 2	68.9 \pm 3	44.8 \pm 1	-19.6 \pm 0.6	116.2 \pm 0.6	29.5 \pm 0.15	34.9 \pm 2

5-Le dopage de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$:

Les matériaux à base de tungstate ont été largement étudiés en raison de leurs applications potentielles dans les domaines des capteurs, de la photonique, de l'électronique et de l'informatique. Dans ce qui suit on présente l'effet du dopage aux éléments de terres rares sur les propriétés des tungstates.

5-1- $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: Yb^{3+} :

En 1993, et d'après DeLoach et al [42] Yb^{3+} ($Z= 70$) qui est un élément de Terre rare a attiré beaucoup d'attention par rapport aux autres ions à cause de ses niveaux électroniques les plus simples puisqu'il possède que deux états électroniques (état fondamental $^2F_{7/2}$ et état excité $^2F_{5/2}$) (Figure 1.11). Ces deux niveaux d'énergie sont divisés sous le champ cristallin, ce qui signifie que tous les lasers à l'Yb sont des systèmes quasi-à trois. [42].

Les cristaux dopés par l' Yb^{3+} ont des avantages par rapport aux cristaux dopés à Nd^{3+} , par exemple, parce qu'ils ont une durée de vie plus longue et une efficacité quantique plus élevée.

Les cristaux $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé Yb^{3+} , présentent des bons candidats dans le domaine des Lasers, ce type de matériaux est caractérisé par un niveau final thermiquement peuplé (quasi laser à trois niveaux) afin de connaître l'efficacité d'une transition laser [43].

la structure cristalline est constituée de tétraèdres $[\text{WO}_4]_2$ et de dodécaèdres $[\text{Na}(\text{Y}, \text{Yb})\text{O}_8]^{-14}$, s'étendant alternativement, d'après les travaux de Cancales et al. (2006) et Han et al. (2007) [42], Les ions Na^+ , Y^{3+} et Yb^{3+} occupent de manière désordonnée la même position avec des facteurs d'occupation des sites dodécaèdres déformés formés par les atomes d'oxygène de : 0.5, 0.475 et 0.025, respectivement figure (1.6).[42]

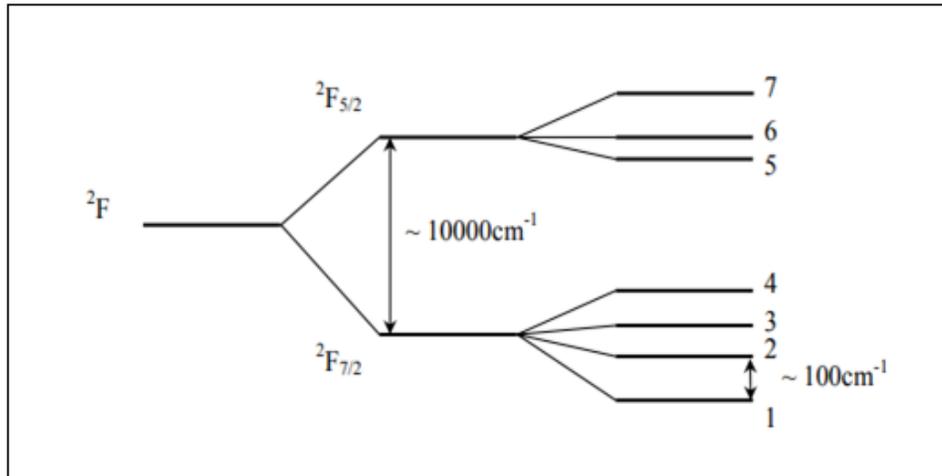


Figure 1.11 : Eclatement des niveaux d'énergie de l'ion ytterbium trivalent en sept niveaux Stark [44]

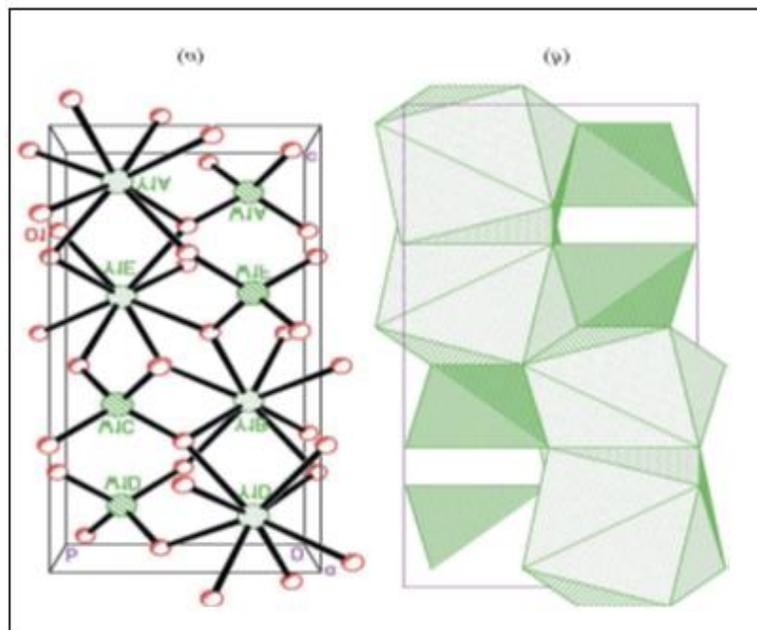


Figure 1.12 : (a) Vue générale de la cellule unitaire $\text{Yb}^{3+} : \text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, (b) Représentation polyédrique

Correspondante. [42]

Dans la figure 1.13, nous avons représenté les boules de cristal $\text{Yb}^{3+} : \text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ à l'état brut.

La qualité des cristaux à l'état brut a été observés sous un laser He-Ne de 10 mW [42] obtenu par la technique de Czochralski.



Figure 1.13 : les boules de cristal $\text{Yb}^{3+} : \text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ à l'état brut. [42]

5-2- $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}^{3+}$:

Les cristaux de NYW dopés au Nd^{3+} présentent une structure désordonnée (Figure 1.14) qui est rapportée pour conduire à de nombreuses propriétés supérieures, telles que l'augmentation de la concentration de dopage Nd et l'élargissement des caractéristiques optiques dans le domaine de l'optique [42].

À cause de la distribution statistique des différents cations de valence (Na^+ et Y^{3+}) dans des mêmes positions cristallographiques. Le dopage par les ions Nd^{3+} remplacent les ions Y^{3+} [45].

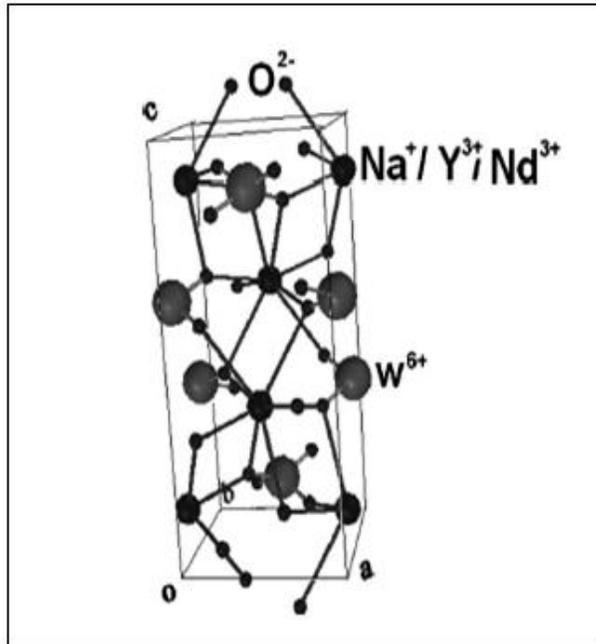


Figure 1.14 : Vue générale de la cellule unitaire du cristal $\text{NaY}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_2$ [46].

5-3- $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$:

L'Europium (Eu), est un ion émetteur du rouge visible sous pompage UV et il possède une forte absorption de transition 4f-4f, ce qui fait du $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ un matériau luminescent mieux que les tungstates de métaux alcalino-terreux traditionnels. D'où, le dopage des tungstates de structure scheelite à Eu^{3+} , permis d'obtenir des matériaux qui peuvent être utilisés dans les applications de fluorescence, telles que les lampes fluorescentes de couleurs dispositif d'éclairage et les applications d'optoélectroniques [47].

Le composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ a été préparé par une réaction classique à l'état solide et l'échantillon obtenu était une céramique très dure, les cristaux ont été cultivés par la méthode Czochralski et les résultats montrent que le cristal $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ a une structure tétragonale de type scheelite, et il présente une nature de désordre de champ cristallin [48].

Pour n'importe quel pourcentage de dopage du cristal $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, Eu^{3+} remplace les ions Y^{3+} . Ceci est justifié par le fait que les ions activateurs de terres rares et Y se conforment à la même substitution d'état de valence. Un exemple d'un cristal de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ obtenu par la technique Hydrothermal est représenté dans la (Figure 1.15) [47].

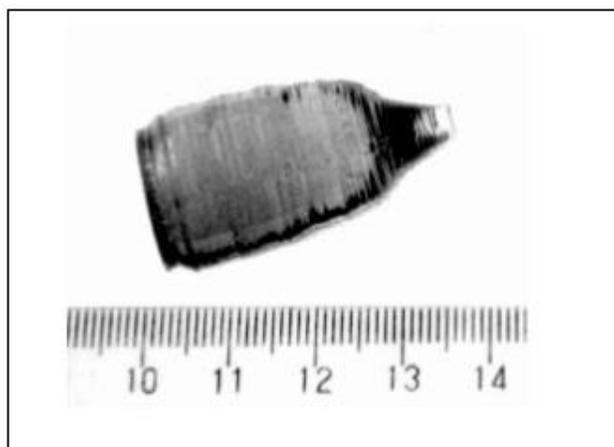


Figure 1.15 : le Crystal de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ [48]

Le tableau 1.6, résume les différentes valeurs des paramètres du réseau a, b et c ainsi que le volume du cristal $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ à des différents pourcentages de dopage.

Tableau 1.6 : Constante de réseau des cellules unitaires des échantillons de $\text{Eu}^{3+}:\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ [49].

La concentration de Eu^{3+} (mol%)	a=b (Å)	c(Å)	Volume de cellule unitaire
2.0	5.2008	11.2561	304.4564
5.0	5.2053	11.2672	305.2888
8.0	5.2079	11.2772	305.8657
15.0	5.2103	11.2814	306.2527
20.0	5.2139	11.2927	306.9912
30.0	5.2178	11.3124	307.9828
35.0	5.2236	11.3157	308.7550
40.0	5.2252	11.3190	309.0415

Nous constatons que le cristal $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ ne change pas de volume ce qui confirme que le réseau cristallin ne subit pas de dilatation sous l'effet de dopage par Eu^{3+} , et que l'élément substitué est de même taille que l'élément dopant.

Les résultats de diffraction des rayons X standard (JCPDS No. 48-0886), indique que les nanoparticules de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopées à 10 % molaire d' Eu^{3+} sont isostructuraux avec le cristal de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ en comparant les résultats avec le traitement hydrothermale qui indique aussi que les $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ ont une structure tétragonal [47].

6-Conclusion :

D'après cette étude bibliographique sur le double tungstate, on peut dire que cet élément a des propriétés très brillante dans des nombreuses applications et spécialement dans le domaine de la luminescence pour cela on trouve beaucoup de travaux plus que des travaux théoriques afin d'améliorer autres propriétés .

Approche ab-
initio

Chapitre 2

1-Introduction :

Au cours des dernières années, beaucoup de programmes de calcul basés sur les méthodes SCF-LCAO-HF (DFT) périodiques, ont été élaborés afin d'étudier les systèmes moléculaires (0D) et périodiques (1D, 2D et 3D). Parmi ces programmes le programme CRYSTAL[50], élaboré par le groupe de Chimie Théorique de l'Université de Turin. Un calcul ab-initio, permet d'obtenir les propriétés physiques des matériaux que se soit périodiques ou non périodiques[51].

Aujourd'hui les approximations HF et DFT sont les méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques [52].

2-l'équation de schrödinger pour un système périodique :

Nous nous rappelons que l'équation de Schrödinger est comme suit :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_0) = E\Psi(\mathbf{r}_0) \quad (2.1)$$

Où :

\hat{H} : l'opérateur hamiltonien du système

Ψ : la fonction d'onde du système

E : l'énergie du système

L'équation de Schrödinger décrit le comportement de systèmes constitués de particules élémentaires, les électrons et noyaux, pour les systèmes périodiques :

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}]\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

2-1-L'hamiltonien :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{m_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{e^2}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (2.3)$$

Avec :

\hat{T}_e : Énergie cinétique des électrons de masse m_e

\hat{T}_n : Énergie cinétique des noyaux de masse M_α

\hat{V}_{e-N} : Énergie potentielle attractive noyau-électron.

\hat{V}_{e-e} : Énergie potentielle répulsive électron-électron.

\hat{V}_{N-N} : Énergie potentielle répulsive noyau-noyau.

Remarque :

toutes les équations ont été exprimées en unité atomique.

$e = 1$ (charge électronique), $m_e = 1$ (masse de l'électron), $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$, $\hbar = 1$.

2-2-La fonction d'onde Ψ :

Les fonctions d'orbitales cristallines sont définies dans une base de fonctions orbitales atomiques

φ_μ à l'aide de l'approche LCAO par :

$$\Psi_{oc}(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^N C_{i\mu} \cdot \varphi_\mu(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Avec :

$$\vec{r}' = \vec{r} - \vec{g} - \vec{A}_\mu \quad (2.5)$$

\vec{r}_i : le vecteur de position de l'électron i par rapport au centre d'atome i

\vec{g} : le vecteur de translation dans le réseau direct $\vec{g} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$

\vec{A}_μ : le vecteur de position de l'atome i dans le réseau direct

3-L'approximation de Born Oppenheimer :

L'approximation de Born Oppenheimer (1927) suppose la séparation de mouvement des électrons à ce des noyaux en se basant sur le faite que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons ($M_N = 1800 m_e$) donc leurs énergie cinétique est négligeable par rapport à l'énergie cinétique des électrons[53]. D'où l'expression de l'hamiltonien du système :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} \quad (2.6)$$

4-Le théorème de Bloch :

En appliquant ce théorème pour un système périodique, le concept de périodicité donne une simplicité aux représentations parce qu'elle autorise de passer d'un système de taille infinie à celle d'une maille primitive ou élémentaire de taille finie.

Les orbitales cristallines $\Psi(\vec{r}_l)$, sont exprimées par une combinaison linéaire de fonctions de Bloch $\varphi_\mu(\vec{r}')$, qui sont une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [52], le théorème de Bloch montre que la fonction d'onde d'un système périodique s'écrit sous la forme d'une fonction périodique $U(\vec{r})$ et d'une onde plane qui vérifient les conditions suivantes :

$$\Psi(\vec{r}) = U(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.7)$$

Où :

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{r}_0)$$

\vec{K} Vecteur d'onde du réseau réciproque

$$\Psi_{oc}(\vec{r}_l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} \sum_{\vec{g}} C_{i\mu}(\vec{k}_l) \varphi(\vec{r} - \vec{g} - \vec{S}_{\mu}) e^{-i\vec{k}_l \vec{g}} \quad (2.8)$$

(Est définis dans le réseau réciproque) [52].

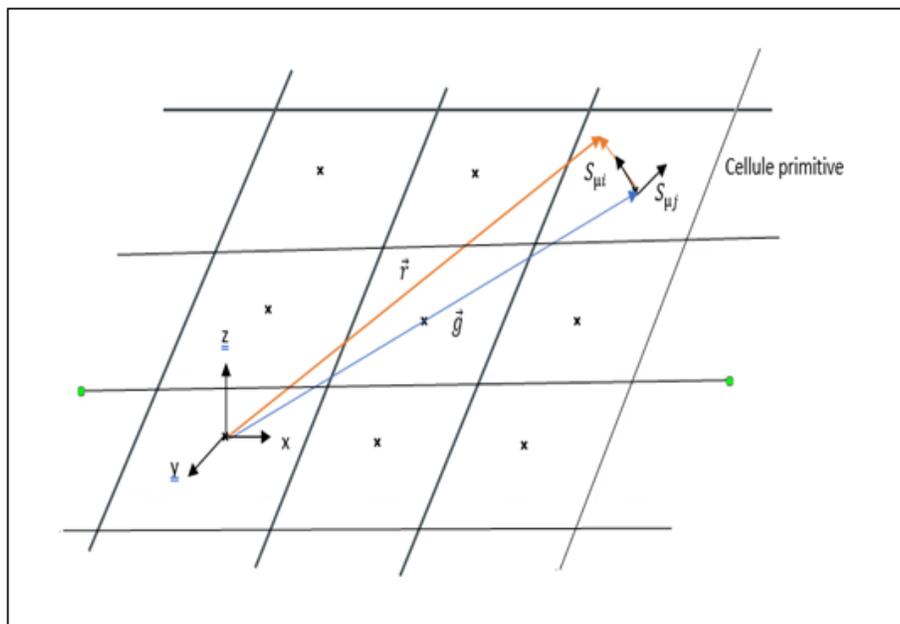


Figure 2.1 : Représentation de la cellule élémentaire primitive dans un réseau direct et les vecteurs de translation fondamentaux

$S(\mathbf{k})$ est la matrice de recouvrement des fonctions de Bloch appartenant à \mathbf{k} et $E(\mathbf{k})$ est la matrice d'énergie diagonale, $F(\mathbf{k})$ est la matrice de Fock [52].

L'équation séculaire de Fock est donnée par:

$$F(\mathbf{k})A(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k})S(\mathbf{k})A(\mathbf{k}) \quad (2.9)$$

Avec :

- $\mathbf{F}(\mathbf{k})$ la matrice de Fock, dans la base des fonctions de Bloch, elle devient :

$$F_{\mu\nu}(\vec{\mathbf{k}}) = \sum_{\vec{\mathbf{g}}} F_{\mu\nu}(\vec{\mathbf{g}}) e^{-i\vec{\mathbf{k}}\vec{\mathbf{g}}} \quad (2.10)$$

- $\mathbf{A}(\mathbf{k})$ matrice des vecteurs propres χ
- $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ la matrice énergie diagonal
- $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ la matrice de recouvrement

$$\vec{\mathbf{S}}_{\mu\nu}(\vec{\mathbf{k}}) = \sum_{\vec{\mathbf{g}}} S_{\mu\nu}(\vec{\mathbf{g}}) e^{-i\vec{\mathbf{k}}\vec{\mathbf{g}}} \quad (2.11)$$

Où

$$S_{\mu\nu}(\vec{\mathbf{g}}) = \int \chi_{\mu}(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{S}}_{\mu}) \chi_{\nu}(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{g}} - \vec{\mathbf{S}}_{\nu}) d\tau \quad (2.12)$$

Pour déterminer l'énergie totale du système et une fois les vecteurs propres sont connus, les nouveaux éléments de la matrice de densité dans la base AO sont calculés en intégrant sur le volume de la ZB [54].

$$P_{\lambda\sigma}(\vec{\mathbf{g}}) = \frac{2}{V_{BZ}} \sum_{i=1}^M \int C_{\mu i}^*(\vec{\mathbf{k}}) C_{\nu i}(\vec{\mathbf{k}}) \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j(\vec{\mathbf{k}})) e^{-i\vec{\mathbf{k}}\vec{\mathbf{g}}} d\mathbf{k} \quad (2.13)$$

Avec :

$\lambda\sigma$: Les O.A dans la cellule primitive

ε_F : l'énergie de Fermi

Θ : la fonction de Heaviside

$$\forall x \in \mathbb{R} \quad \Theta(x) : \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ 1 & \text{si } x \geq 0 \end{cases}$$

5-L'énergie totale du système :

$$E = \sum_{i=1}^n h_i^{coeur} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

On a :

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} h_i^{coeur} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$

Alors :

$$\sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} h_i^{coeur}$$

Born Oppenheimer a négligé le terme V_{N-N}

$$E = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} h_i^{coeur} + V_{N-N}$$

Alors :

$$E = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^M \sum_{\nu}^M P_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{coeur} + V_{N-N}$$

Avec :

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^M \sum_{\nu}^M P_{\mu\nu} F_{\mu\nu}$$

$P_{\mu\nu}$: les éléments de la matrice densité de charge

$h_{\mu\nu}^{coeur}$: les éléments de la matrice de l'hamiltonien de cœur

Alors :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^M \sum_{\nu}^M P_{\mu\nu} (h_{\mu\nu}^{coeur} + F_{\mu\nu}) + V_{N-N}$$

6-La théorie de la fonctionnelle de la densité :

Au début de la mécanique quantique, Fermi [51] et Thomas [55] ont donné l'idée d'utiliser la densité électronique ρ et d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique, puis Paul Dirac (1930) a suggéré d'ajouter un terme de correction qui représente les effets d'échange à la fonctionnelle de Thomas et Fermi, ce terme fait partie de la densité d'énergie d'échange de gaz homogène d'électron.

En 1938, Eugene Wigner [56] proposa un terme de l'énergie de corrélation.

6-1-Le théorème de Hohenberg et Kohn :

En se basant sur les hypothèses de Thomas-Fermi et Dirac, en 1964 Hohenberg et Kohn ont proposé deux théorèmes qui énoncent une méthode qui est la base de plusieurs méthodes de structure électronique des atomes, des molécules, et de la matière condensée [57].

Le **premier théorème** annonce que le potentiel V est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ d'une particule de son état fondamental [58], donc l'énergie est donnée par :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

Avec :

$$F_{HK} = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.15)$$

$T[\rho(\vec{r})]$: l'énergie cinétique des électrons

$V_{ee}[\rho(\vec{r})]$: le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree ($E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$)

F_{HK} : l'opérateur de H-K

$\int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\mathbf{r}$: représente l'interaction noyaux-électrons.

Le **deuxième théorème** montre que le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental, tel que : $E[\rho] \geq E[\rho_0]$. [57-58].

En conclusion, on peut dire que si la densité électronique est celle de l'état fondamental, le système atteint sa valeur minimal.

6-2-L'approche de Kohn et Sham :

Le théorème de Kohn et Sham a donné à la théorie de la DFT un procédé pratique pour avoir la densité de l'état fondamental, ils ont introduit la notion d'un système fictif sans interaction dans le système réel à condition que la densité $\rho(\mathbf{r})$ du système totale est constante.

En effet, l'énergie cinétique T et l'énergie potentielle V de n électrons sont composées de deux parties : une partie du système interagissant et l'autre du système fictif. la grandeur appelée énergie d'échange et de corrélation E_{xc} est la différence entre ces deux valeurs ajoutée à la partie d'échange. D'où l'expression :

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + J[\rho] + (T - T_0 + V - J)[\rho] = T_0[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.16)$$

Où :

T_0 : l'énergie cinétique des électrons sans interaction

J : l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons

E_{xc} : l'énergie d'échange et de corrélation

Alors l'énergie total du système est la somme de l'énergie cinétique de particules indépendantes et d'un terme dépendant d'un potentiel effectif V_{eff} .

Avec :

$$V_{eff} = V + \int \frac{\rho(r')}{r-r'} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.17)$$

Cette équation permet de d'écrire l'hamiltonien et les équations de Kohen-Sham monoélectroniques.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}\right]\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.18)$$

On définit la densité exacte comme suit :

$$\rho = \sum_{i=0}^n |\psi_i|^2 \quad (2.19)$$

Les équations précédentes peuvent être résolues par un calcul auto-cohérent si et seulement si on arrive à déterminer E_{xc} qui reste difficile à calculer.

7-fonctionnelle d'échange et corrélation :

L'approche de Kohn et Sham souffre d'un inconvénient qui est le terme d'échange et de corrélation et sa complexité formelle rend la résolution des équations de K-S difficile.

L'élaboration de ses équations a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} [57]:

$$E_{xc}[n] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho], r) d^3r \quad (2.20)$$

$E_{xc}([n], r)$: est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $\rho(r)$

Dans le voisinage de r . [57].

Pour déterminer l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} , il existe plusieurs approximations parmi ces approximations :

1. L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation)
2. L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation)
3. Et les fonctionnelles hybrides.

7-1-Approximation de la Densité Locale (LDA) :

On définit l'approximation de la densité locale *LDA* (*Local Density Approximation*) comme l'approche la plus simple pour exprimer l' E_{xc} , elle était proposée en 1965 par Kohn-Sham.

L'idée principal de la LDA est de déterminer l'énergie l' E_{xc} pour un gaz non homogène de KS en fonction de densité local qui représente un gaz ;i.e. $\rho(\vec{r})$ est définie en un point \vec{r} et qu'elle varie lentement avec ce point. [59]

L'énergie d'échange-corrélation totale $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut exprimer en fonction $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ par électron dans un gaz supposé uniforme,[60] soit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.21)$$

Et à partir $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ on peut avoir le potentiel d'échange et de corrélation d'une façon variationnelle [60] comme suit :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta\{\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\}}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.22)$$

La fonction $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous forme d'un composé d'une énergie d'échange et une énergie de corrélation comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (2.23)$$

La contribution d'échange dans la LDA est inconnue. Parmi les expressions proposée de l'échange on trouve la fonctionnelle d'échange de Dirac :

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.24)$$

Et

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (2.25)$$

Avec :

$$C_x = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}} \quad (2.26)$$

ε_{xc}^{LDA} s'exprime en fonction de la distance inter-électrons moyenne r_s (rayon de Seitz) et défini en u.a.

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho}}$$

On aura donc :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{9}{4\pi^2}} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} \text{ (u.a)} \quad (2.27)$$

l'approximation de la densité locale LDA donne des bons résultats pour les propriétés des surfaces des systèmes ioniques, covalents et métalliques et de volume [61].

7-2-Approximation du Gradient généralisé (GGA) :

De nombreuses approximations ont été apparues afin d'améliorer le traitement d'échange-corrélation proposé, parmi ces approximations, l'approximation du gradient généralisé (Gradient Generalized Approximation GGA) [62], dans cette approche, on introduit le gradient de la densité $\nabla \rho(\vec{r})$, la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc}^{GGA} s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.28)$$

Avec : $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction simultanée de densité inhomogène [60].

Il existe plusieurs expressions d'énergie d'échange-corrélation versions de la GGA : WC (Wu-

Cohen) et EV (Engel Vosko), la plus utilisées actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [60].

7-3-Fonctionnelle hybride B3LYP :

La fonction de densité hybride B3LYP (Becké à 3 paramètres et Lee-Yang-Parr) a été développée pour améliorer la description des états énergétiques des petites molécules puis, les études ont démontré qu'elle était beaucoup plus fiable que les fonctions d'approximation de la densité locale (LDA) et d'approximation du gradient généralisé (GGA), elle reproduit très bien les géométries des molécules de différentes tailles et elle donne des écarts énergétiques assez précis pour certains semi-conducteurs ce qui donne une amélioration par rapport aux résultats de la LDA.

Malgré ces succès, la B3LYP peut échouer à décrire les énergies des molécules de Van Der Waals, les systèmes liés à l'hydrogène, les hauteurs de barrière de réaction et des molécules plus grandes Parmi d'autres fonctionnelles hybrides on cite la B3PW, PBEh (connue dans la littérature sous les noms de PBE1PBE et PBE0), et la HSEPBCE récemment développée et appliquées à certains systèmes solides[63].

8-Résolution des équations de Kohn-Sham :

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Ce choix est fait pour minimiser le temps de calculs, les orbital de K-S ont donné par :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

$\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$: les fonctions de base

$C_{i\alpha}$: les coefficients de développement

La solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale (figure 2.2).

En utilisant les valeurs propres à une particule, pour réécrire l'énergie en éliminant la fonctionnelle inconnue $T[\rho]$ comme suit :

$$E[\rho] = E_{NN}[\rho] + E_{XC}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon_i - \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} V_{XC}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

Le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ a été obtenu par la résolution de manière auto-cohérente

Jusqu'à la minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire [64] :

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) C_i = 0 \tag{2.31}$$

H: l'hamiltonian de K-S

S : la matrice de recouvrement

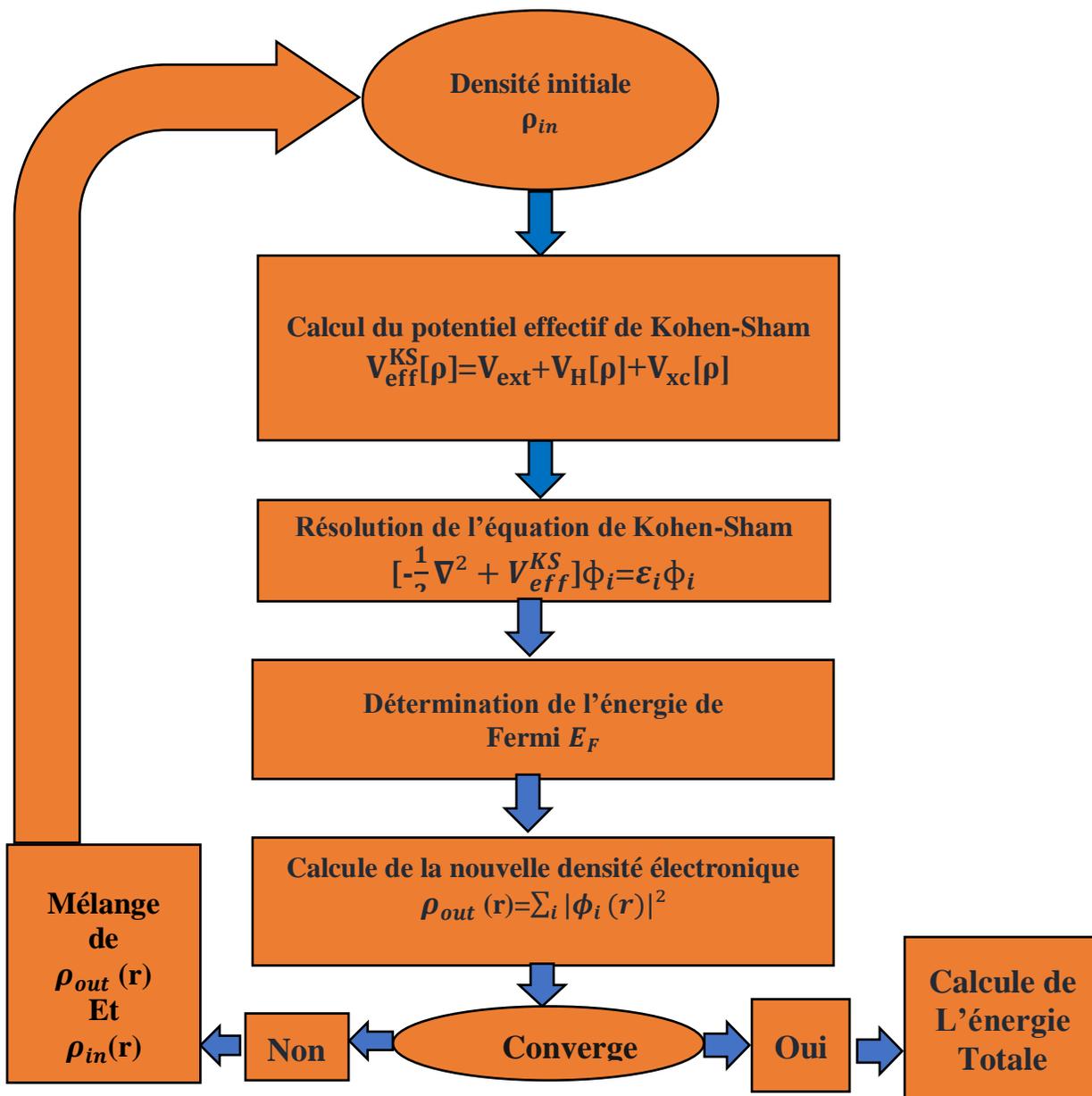


Figure 2.2 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [63]

9-L'analyse de population de Mulliken :

L'espace de recouvrement entre les orbitales atomiques et la distribution de charge totale entre les atomes est décrite à partir de l'analyse de la population de Mulliken **PPAN**, $X_\mu(\vec{r})$ est le nombre totale des électrons dans l'orbitale atomique au nombre n est calculé comme suit :

$$n = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} \int X_\mu(\vec{r}) X_\nu(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.32)$$

avec :

$P_{\mu\nu}$: les éléments de la matrice densité

$S_{\mu\nu}$: la matrice de recouvrement entre les OA (2.10)

On peut traduire (2.32) comme la somme de deux termes :

$$n = \sum_{\mu=1}^N q_{\mu\mu} + \sum_{\mu>1}^N \sum_{\nu}^N q_{\mu\nu} \quad (2.33)$$

avec :

$$q_{\mu\mu} = P_{\mu\mu} \text{ et } q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.34)$$

$q_{\mu\mu}$: les populations nette attribuées à l'orbital atomique $X_\mu(\vec{r})$

$q_{\mu\nu}$: les populations nette attribuées aux orbitales $X_\mu(\vec{r})$ et $X_\nu(\vec{r})$.

10- présentation du programme CRYSTAL 17 :

Le code de calcul CRYSTAL17 conçu principalement pour les calculs des propriétés physiques des cristaux (3 dimensions), les surfaces (2 dimensions), les polymères (1 dimension) et les molécules (0d) en utilisant la symétrie. le programme a été développé par le groupe de chimie théorique de l'université de Turin à l'Italie en collaboration avec plusieurs équipes de recherches.

CRYSTAL écrit en langage Fortran est une adaptation de la modélisation et la caractérisation de plusieurs matériaux. la forme générale d'un input du programme CRYSTAL comporte 3 blocs :

Le bloc 1 : comporte les données géométriques et est le point de départ pour la simulation de la géométrie, il commence par le titre, les informations de base pour un matériau (les paramètres de maille, le groupe de symétrie ...ect) en utilisant des mots clés.

Le bloc 2 : est réservé pour aux bases d'orbitales atomiques

Le bloc 3 : ce bloc comporte toutes les données qui concerne un calcul SCF-LCAO-HF et DF

Résultats et Discussions

1-Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus par un calcul SCF-LCAO-DFT-B3LYP périodique des propriétés structurales et électroniques du composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$.

Les calculs théoriques ont été réalisés à l'aide du code CRYSTAL17 installé au Cluster de l'université de Pau et des pays de l'Adour, de l'équipe de chimie analytique, physique et théorique (CAPT) de l'IPREM-UPPA.

2-Détails de calcul et modèle géométrique :

Cette étude a été réalisée à l'aide du programme CRYSTAL17 en utilisant la méthode SCF-LCAO-B3LYP périodique, la phase cristalline de double tungstate du Sodium et Yttrium « $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ » est tétragonale de groupe de symétrie spatiale $I4_1/a$ selon la notation de Hermann-Mauguin et selon Schoenflies C_{4h}^6 . Les paramètres de mailles retenus de la littérature [28] sont : $a=b=0.524\text{nm}$, $c=1.138\text{nm}$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

Le modèle géométrique utilisé pour l'étude du composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ est le modèle Crystal à l'aide du mot clé **CRYSTAL** inséré dans le bloc géométrie.

La cellule unitaire NYW comprend les tétraèdres isolés de WO_4 et elle contient 12 atomes, chacun d'entre eux est entouré par quatre atomes d'oxygène, autrement dit, chaque atome W occupe un site tétraèdre composé par les atomes d'oxygène [20,28], tandis que les atomes Na et Y occupent les mêmes positions avec un taux d'occupation de 50% (figure 3.1).

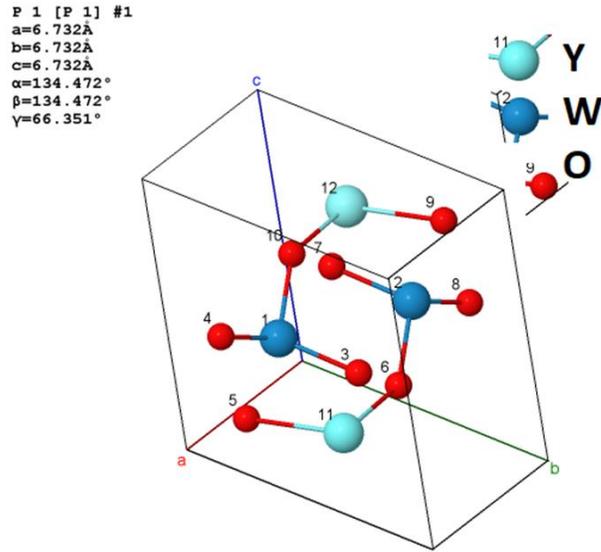


Figure 3.1 : cellule élémentaire primitive du composé NaY (WO₄)₂.

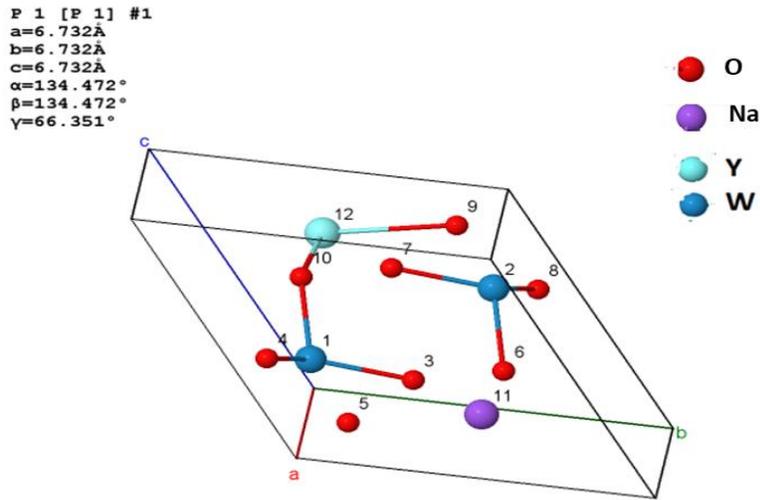


Figure 3.2 : la cellule primitive de NaY(WO₄)₂ Les cercles rouges, bleues, mauves et vertes représentent respectivement O, W, Na et Y

Dans le but d'être dans les mêmes conditions de l'expérimental afin de réaliser du dopage ou bien de créer des défauts cristallins, il est indispensable d'utiliser des supercellules. Comme par exemple une supercellule de $(1 \times 1 \times 2)$ à partir de la multiplication de la cellule primitive deux fois dans chaque direction dans la direction z. Cette supercellule contient 24 atomes 2 Na, 2Y, 4 W et 16 O. Ceci est réalisé en insérant le mot clé dans le bloc géométrie « **SUPERCEL** ». Les nouveaux paramètres de la cellule élémentaire dans ce cas deviennent : $a^*=b^*=6.73\text{Å}$ $c^*=13.465\text{Å}$ comme il est représenté dans la figure 3.3.

Le tableau suivant regroupe les paramètres de maille de la supercellule optimisée $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

Tableau 3.1 : les paramètres de maille a, b et c optimisée de la supercellule $(1 \times 1 \times 2)$ $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

Les paramètres de maille de la supercellule de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ	V (Å ³)
	6.65	6.65	13.30	133.634793	133.634793	66.351	303.139509

La figure 3.3 présente la supercellule $(1 \times 1 \times 2)$ optimisée ainsi que les labels.

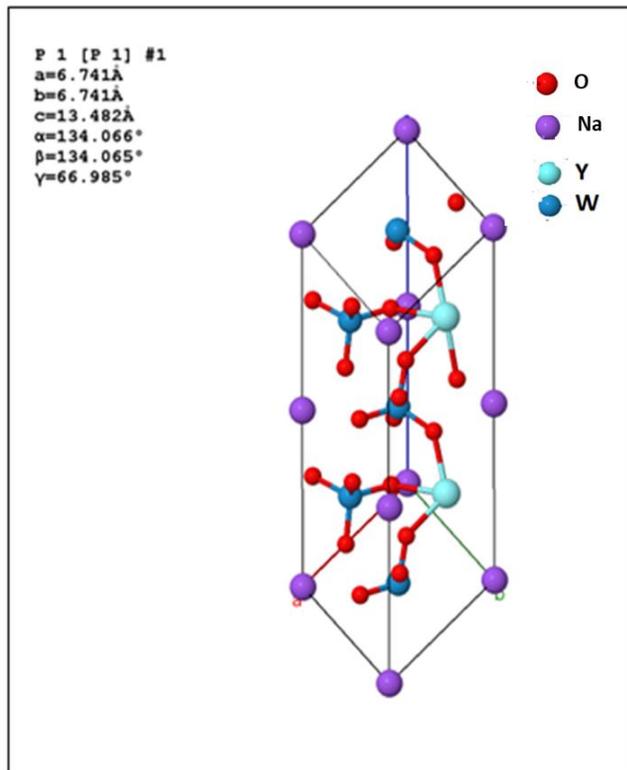


Figure 3.3 : La supercellule de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

Les visualisations de toute les structures ont été réalisé à l'aide du site jmol [66].

Une optimisation de la géométrie est mise en place « **OPTGEOM** », afin d'obtenir la structure optimale. Le choix est justifié par le minimum d'énergie en un temps de calcul courts.

Dans notre calcul nous avons utilisé les paramètres de maille, les positions des atomes ainsi que le groupe de symétrie obtenu du site **SNDL (Springel materials)**[32].

Les bases d'orbitales atomiques (OA) (BS), qui représentes le point le plus délicat pour la réalisation d'un calcul ab-initio à l'aide du programme Crystal afin d'avoir une énergie minimale du système. Pour cela et après plusieurs tests des différentes BSs pour les différents éléments du notre matériau, nous avons choisis les BSs de la bibliothèque du programme **CRYSTAL**. Une optimisation des exposants des BSs des différents éléments a été mis en place afin d'adapter ces BSs à notre système périodique.

Les BSs choisis sont : **8-511G**, **HAYWSC**, **INPUT** et **BARTHELAT**, respectivement, pour **Na**, **Y**, **W** et **O**. les configurations électroniques des éléments de notre composé adoptées sont comme suit :

Na: [Ne]3s¹

Y: [Kr]5s²4d¹

W: [Xe]6s²df¹⁴3d⁴

O: [He]2s²2p⁴

Une fois ont choisi le modèle géométrique et les BSs, on s'intéresse au choix du potentiel et les conditions de réalisation d'un calcul SCF-LCAO. Pour cela, nous avons opté à la réalisation de plusieurs tests, ou on a utilisé les potentiels B3LYP (Becké à 3 paramètres et LYP) et LDA (approximation de la Density Local). Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.1. on constate que l'énergie totale est minimale pour B3LYP avec un temps de calcul peu élevé par rapport à la valeur et le temps de calcul de la LDA. D'où le choix du potentiel d'échange et corrélation B3LYP.

Tableau 3.2 : Energie totale, nombre de cycle d'optimisation d'un cycle SCF et temps de calcul nécessaire par les deux méthode LDA et B3LYP

La méthode	L'énergie (AU)	Point d'optimisation	Numéro de cycle
LDA	-3.412403275536E+02	9	17
B3LYP	-3.444636615856E+02	7	19

En plus de ces paramètres, reste a choisis les paramètres d'optimisation d'un calcul SCF comme :

- ❖ Le taux de mixage entre la matrice de Fock et la matrice de Kohn et Sham est présenté dans l'input (block3) par le mot clé « **FMIXING** » dans notre calcul c'est 70% .
- ❖ Les paramètres d'intégration dans la première zone de Brillouin (PZB) sont :
« **SHRINK** » : les facteurs de Shrinking de l'espace de Monkhorst, qui présente le nombre des points spéciaux nécessaire afin d'intégrer dans la PZB et le bon choix de ces paramètres (Is1, Is2, Is3) permet de réduire le temps de calcul et d'avoir une meilleure convergence, et les valeurs

convenables sont : **6 6 6**, équivalent de 105 points k_i dans l'espace de Monkhorst pour la description de la structure de Bandes d'énergie et la densité d'état.

- ❖ Le seuil de convergence de l'énergie totale pour un calcul SCF est fixé pour la valeur 10^{-7} u. a, pour cela le mot clé « **TOLDEE** » est fixé.
- ❖ La tolérance de calcul des intégrales mono- et bi- électroniques de Colomb et d'échange « **TOLINTEG** » est fixé pour **7 7 7 7 14**.
- ❖ Pour fixer le nombre de cycle d'un calcul SCF le mot clé « **MAXCYCLE** » est inséré.
- ❖ Le mot clé « **XXLGRID** » est inséré afin de partager les fichiers volumineux pour assurer le déroulement du programme et éviter l'arrêt de calcul causé par la taille des fichiers.

3-Propriétés structurales de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$:

Afin d'assurer le calcul des propriétés physiques d'un matériaux avec des conditions convenables, il est indispensable d'optimiser d'abord la géométrie d'un matériau, ceci est réalisé par une optimisation de toutes les conditions de calcul choisis initialement. Une fois fait, on procède à la détermination du reste des propriétés physiques. Notons que, le programme Crystal possède une optimisation de la géométrie à l'aide d'un sous-programme inséré baser sur la méthode d'Hessian. Tandis que l'optimisation du reste des paramètres est faite manuellement.

La cellule élémentaire primitive de notre composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ correspond aux valeurs initiales des paramètres de maille a, b et c et les coordonnées des atomes de la base atomique x, y et z, représenter dans le tableau 3.2, ainsi que le groupe d'espace sont choisis de la littérature [28].

Les valeurs obtenues après optimisation sont représentées dans le tableau 3.3. des résultats obtenus de la littérature sont insérés dans le même tableau afin de comparer nos résultats à ceux de la littérature.

Tableau 3.3: les paramètres de maille optimisées de cellule primitive NaY(WO₄)₂ et la comparaison avec la littérature.

Paramètres de maille	La cellule primitive de NaY(WO ₄) ₂	La cellule conventionnelle de NaY(WO ₄) ₂	
		Notre travail	Réf [6]
a(Å)	6.732	5.210	5.502
b(Å)	6.732	5.210	5.502
c(Å)	6.732	11.270	11.251
α	134.472	90°	90°
β	134.472	90°	90°
γ	66.351	90°	90°
V (Å ³)	152.957	305.91	304.8

Les valeurs d'énergie, totale et du gap, correspondantes aux structures optimisées de NaY(WO₄)₂ sont représentées dans le tableau 3.4

Tableau 3.4 les valeurs de l'énergie totale correspondante au structure optimisée NaY(WO₄)₂.

La cellule étudiée	La méthode de calcul	Nombre de cycle	Energie Totale minimal	
			Avant optimisation	Après optimisation
Cellule primitive NaY(WO ₄) ₂	DFT-B3LYP	20	E = -93.7275 ^E +02eV	E = -93.7285 ^E +02 eV

La différence entre les deux valeurs avant et après optimisation est de l'ordre de 10^{-3} eV, ce qui représente une faible variation. Ce qui signifie que le choix des paramètres de calculs est convenable .

En raison de manque des travaux théoriques sur le composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, nous avons pris nos valeurs comme référence.

3-1-L'étude de la relaxation et la reconstruction structurales :

Les phénomènes de relaxation et de reconstruction représentent des paramètres cruciales d'une structure optimisée.

- L'optimisation de la structure d'un matériau conduit à des variations dans la structure. Si le déplacement suivant la direction z, on dit que le système est relaxé et si le déplacement est suivant les directions x et y, dans ce cas on parle de la reconstruction.

Les paramètres de reconstruction Δx , Δy et de relaxation Δz , sont calculés à partir des paramètres d'optimisation entre le point zéro et le dernier point d'optimisation. Pour cela nous avons choisis quelques atomes de référence de la cellule élémentaire primitive du composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$. Voir figure 3.4.

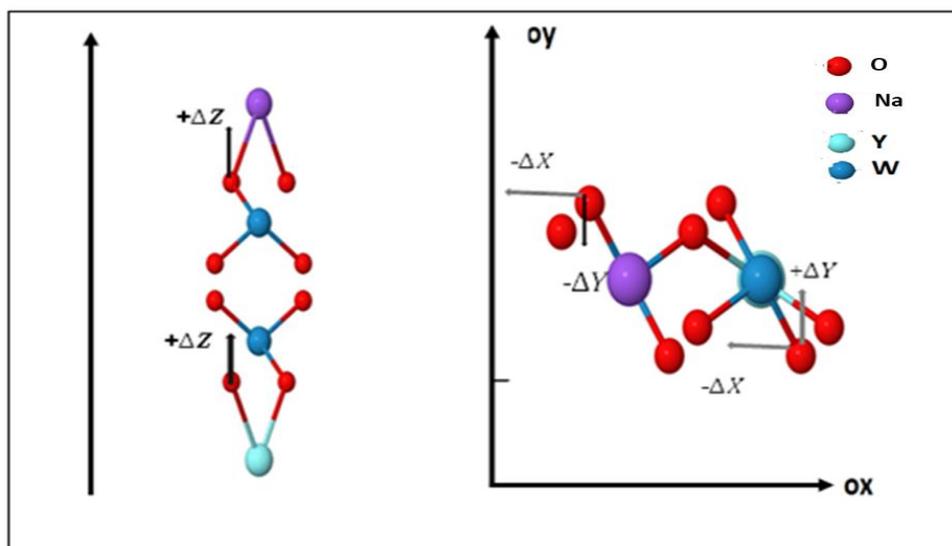


Figure 3.4 : Paramètres de relaxation Δz et reconstruction Δx , Δy suivant de la cellule primitive de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

Tableau 3.5: Paramètres de reconstruction Δx , Δy et de la relaxation Δz dans la cellule primitive de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$. Les signes (+) et (-) traduisent les déplacements inférieurs et extérieurs des positions d'équilibre des atomes.

Le symbole	Les labels des atomes	$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$		
		$\Delta x (\text{Å})$	$\Delta y (\text{Å})$	$\Delta z (\text{Å})$
W	1	0	0	0
W	2	0	0	0
O	3	-0.0333	0.0159	0.0504
O	4	0.0333	-0.01596	0.0504
O	5	-0.0143	0.0770	0.9377
O	6	0.0143	-0.0770	-0.0496
O	7	-0.0770	-0.0143	0.0496
O	8	0.0770	-0.0143	0.0496
O	9	0.0159	+0.0333	-0.0504
O	10	-0.0159	-0.0333	-0.0504
Na	11	0	0	0
Y	12	0	0	0

D'après les résultats obtenus, il est clair que les atomes W, Na et Y de la cellule ne déplacent ni suivant X, Y et ni suivant Z, et on note un faible déplacement de l'atome d'oxygène suivants ces mêmes directions, on peut conclure que la structure de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ n'est ni relaxée ni reconstruite.

3-1-1-L'étude de relaxation et reconstruction pour la supercellule (1×1 ×2) :

Le tableau 3.6 regroupe les paramètres de relaxation Δx et Δy et de la reconstruction Δz de la supercellule (1x1x2)p du composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

Tableau 3.6 : Paramètres de reconstruction Δx , Δy et de relaxation Δz dans la supercellule optimisée de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

Le symbole	Les labels des atomes	La supercellule de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$		
		Δx (Å)	Δy (Å)	Δz (Å)
W	1	0	0	0
W	3	0	0	0
O	5	0	0	0
O	7	0	0	0
O	11	0	0	0
O	14	0	0	0
O	17	0	0	0
Na	21	0	0	0
Y	24	0	0	0

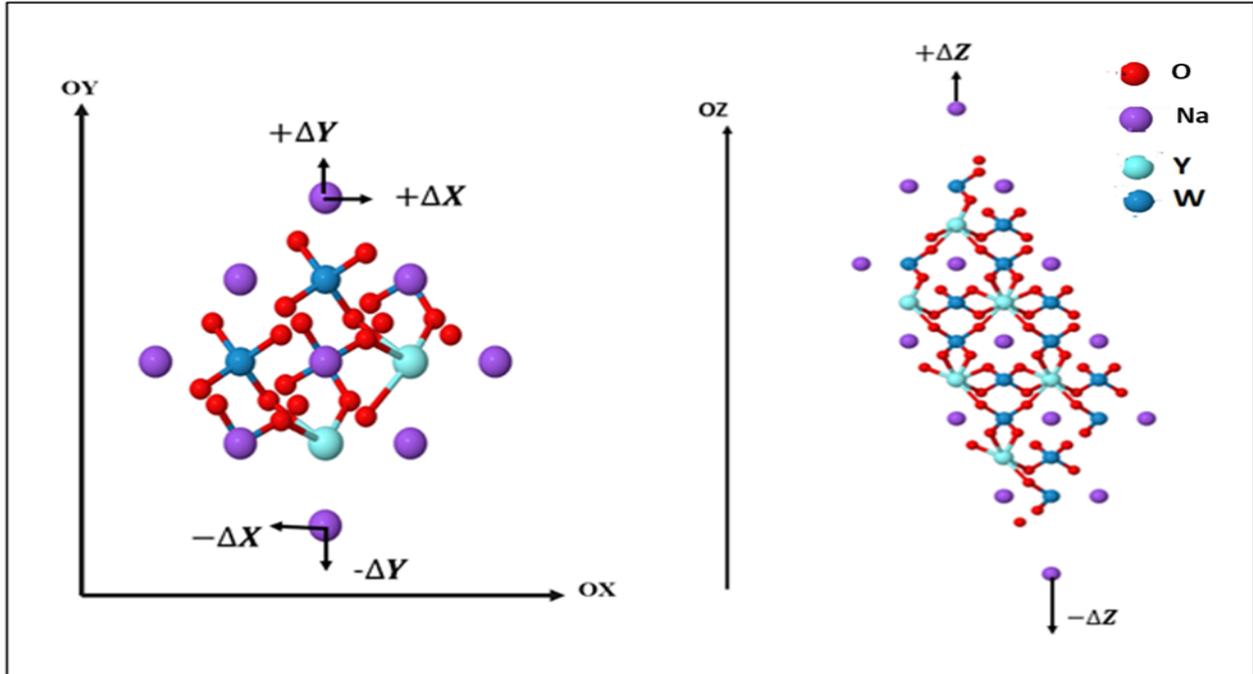


Figure 3.5 : Vue perspective avec présentation des paramètres de la reconstruction (Δx) et (Δy) et de la relaxation (Δz) de supercellule de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

4-Les propriétés électroniques :

4-1-la structure de bandes d'énergie :

Comme mentionner précédemment, les propriétés électroniques d'un matériaux représenter dans cette étude sont la détermination de l'énergie de gap et de la composition en OA de la CBM et de VBM ainsi une analyse quantitative de la population représentée par Mulliken. Dans le but de déterminer la nature de la liaison de notre matériaux.

La figure 3.6 représente la structure de bandes d'énergie au voisinage de niveau de fermi (E_F) de la structure $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$. Pour réaliser cette étape il est indispensable de choisir les directions et les points de haute symétrie dans la (PZBI), voire figure 1.9 du chapitre 1.

Les points de haute symétrie et qui correspondent à la structure de bandes d'énergie choisis sont, respectivement, Γ -Z-R- Γ -R-A- Γ .

le nombre de points spéciaux k_i le long des directions de haute symétrie de la PZBI de la cellule primitive tétragonale de la structure $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ est égale à 36 points.

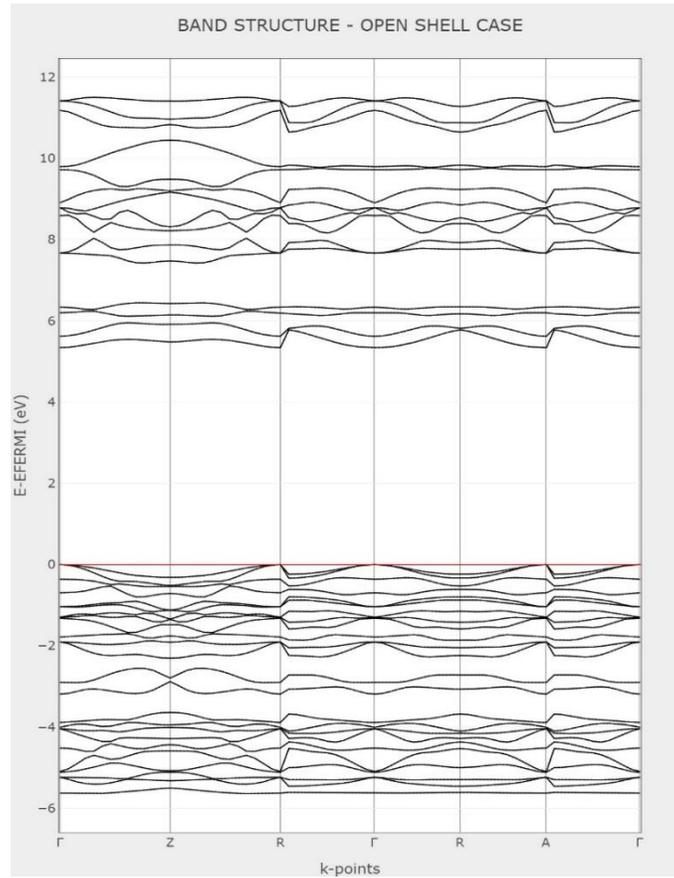


Figure 3.6 : structure de bandes d'énergie de la structure $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

Les valeurs de la bande interdite (E_g) obtenus par les deux approximations B3LYP et LDA sont indiquées dans le tableau 3.7.

Tableau3.7 : Largeur de la bande interdite obtrnus par les deux approxiamtions B3LYP et LDA.

	La largeur de la bande interdite E_g	
La cellule $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ (ev)	B3LYP	LDA
	5.38 eV	3.163 eV

D'après les calculs de l'énergie de Gap E_g par les deux méthodes on a constaté que la méthode B3LYP donne un meilleur résultat que la LDA.

Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se aux points Γ , donc ce composé possède un Gap direct.

La structure de bandes d'énergie électronique montre que le composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ est un isolant dont le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point où la largeur de la bande interdite est de l'ordre de **5.38 eV**.

4-2-La densité d'états :

Les densités d'états électroniques DOS (Density Of State), PDOS et LDOS ont été étudiées dans cette partie afin de déterminer la nature des liaisons du composé, et cette étude nous a permis de déterminer la valeur de l'énergie de Gap (E_g) et classer le matériau selon cette valeur. La détermination de la densité d'état totale est nécessaire pour comprendre les principales caractéristiques des Liaisons.

La figure 3.7 montre la densité totale DOS du composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ calculée par la méthode **SCF-LCAO-DFT-B3LYP** périodique.

On note que le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV et la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies ($E_F = 0$).

D'après la synthèse du diagramme DOS, nous constatons qu'il représente deux pics intenses dont les intervalles d'énergie correspondantes sont :

Entre -3 au 0eV dans le haut de la bande de valence et entre 4.5 et 6.5eV dans le bas de la bande de conduction. Entre les deux intervalles on determine le gap de valeur de 5.38eV.

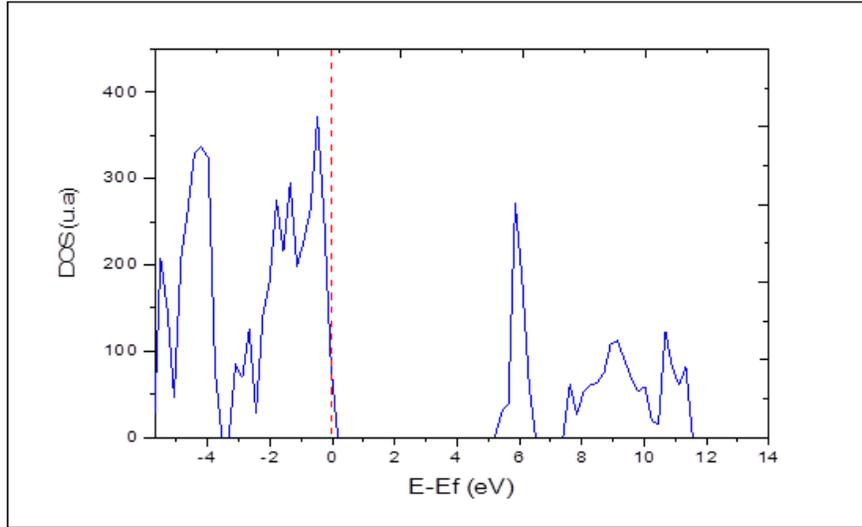


Figure 3.7 : La densité d'état totale (DOS) de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

Afin de déterminer la composition des deux pics majoritaires dans le CBM et dans le VBM, on a présenté la projection sur les atomes composant le layer LDOS et de la projection sur les OAs majoritaire PDOS. Les diagrammes obtenus sont représentés dans les figures 3.8 jusqu'au figure 3.12.

4-2-1-La densité Local LDOS :

Après un choix convenable des atomes Na, Y, W et O de la cellule élémentaire primitive, nous avons représenté dans la figure 3.8 le diagramme LDOS.

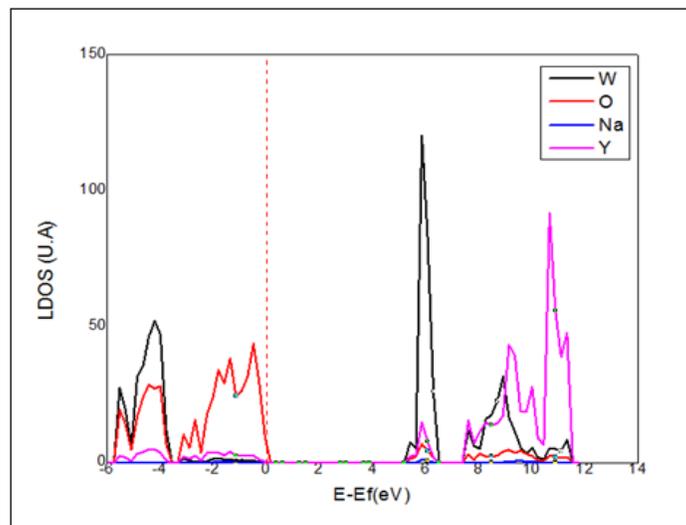


Figure 3.8 : La densité Locale (LDOS) de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

Nous constatons que VBM est composé de la contribution des atomes O avec une faible contribution des atomes Y, W et Na. Tandis que CBM est composé de la contribution des atomes Y et W avec une contribution négligeable des atomes d'O et de Na.

4-2-2-La densité Partielle PDOS :

Les densités d'états partielles sont les densités projetées sur les orbitales et ils sont déduites à partir de la densité d'états totale, les figures 3.9, jusqu'à 3.12 représentent PDOS des atomes Na, Y, W et O, respectivement.

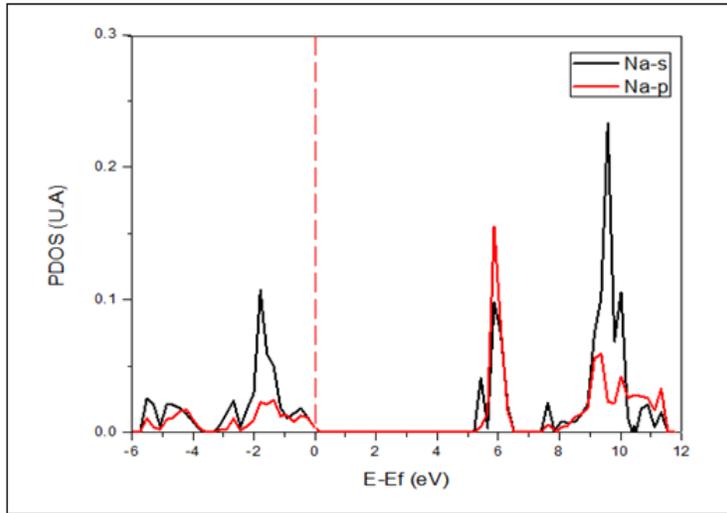


Figure 3.9 : PDOS orbital 2s et 2p de l'atome Na

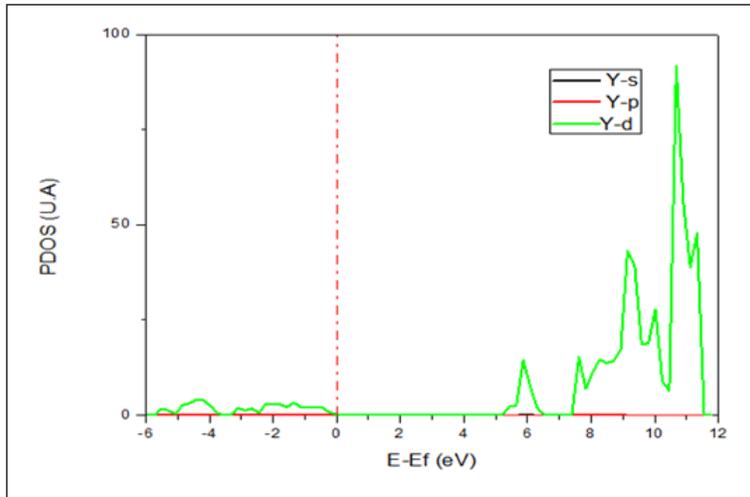


Figure 3.10 : PDOS des OAs s, p et d d'atome Y

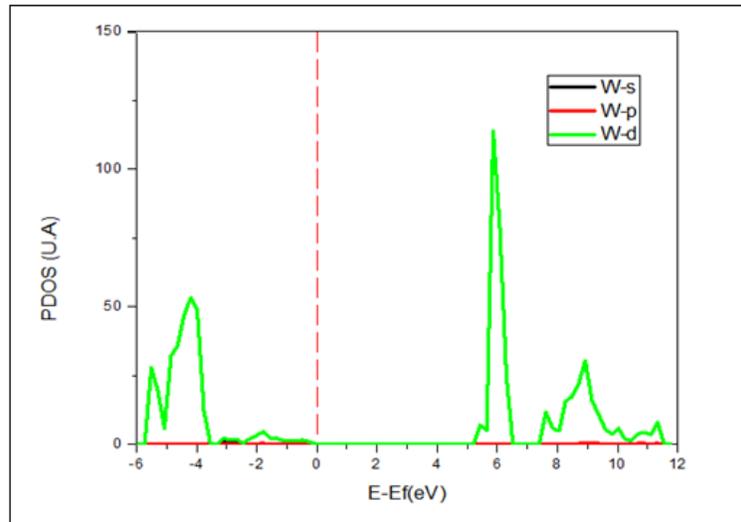


Figure 3.11 : PDOS des OAs s, p et d de l'atome W

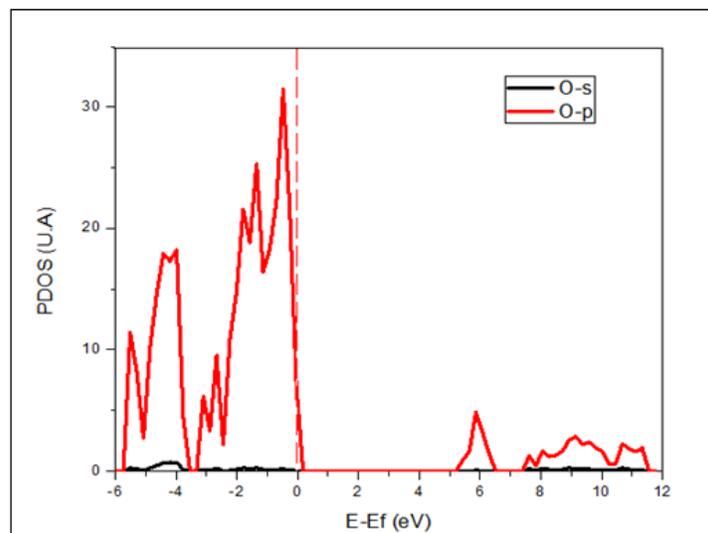


Figure 3.12 : la densité partielle PDOS d'atome Y projeté sur les orbital s, p

dans ce qui nous allons synthétiser la composition des deux intervalles du DOS dans CBM et VBM.

- L'intervalle entre -3.5 eV et 0eV dominée par les états 2p de O.
- L'intervalle entre 4.5eV jusqu'à 6.5eV qui représente le CBM est constitué essentiellement par les états 5d de W avec une faible contribution des états 2p de O et 4d de Y.
- Pour complément, nous avons représentés dans la figure 3.13, les diagrammes de la structure de bandes d'énergie et de la densité d'état.

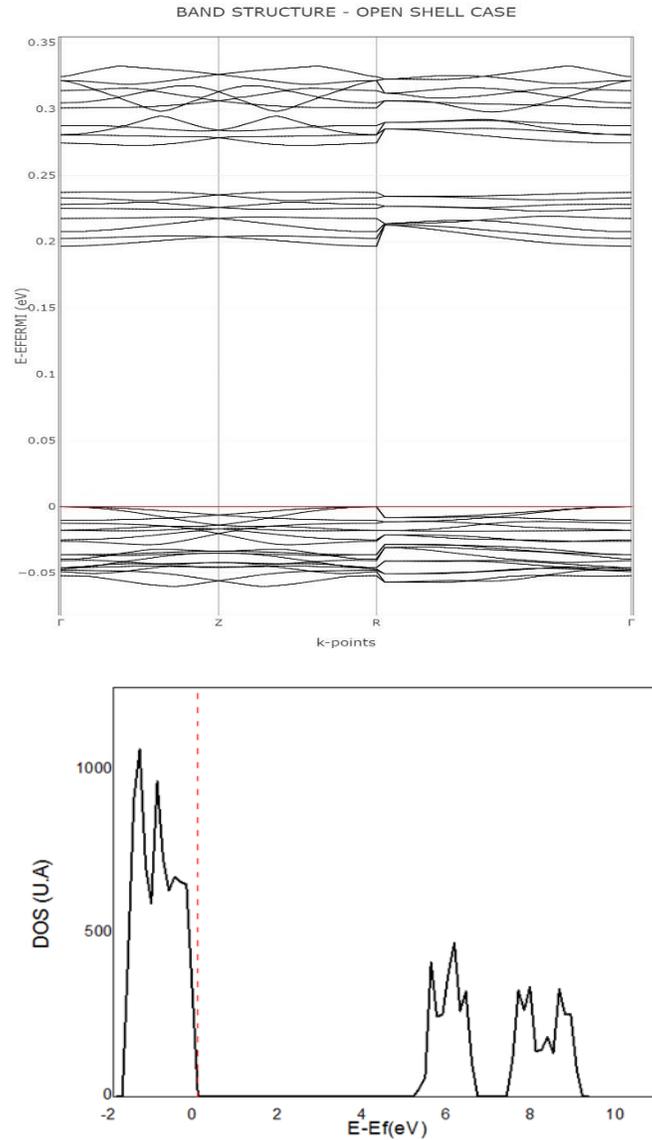


Figure 3.13: Structure de bandes d'énergie et DOS pour la supercellule (1x1x2)p.

5-L'analyse de Population de Mulliken :

Une analyse quantitative des quantités de charge transférées et existante dans le matériau optimisé est effectuée par Mulliken obtenue par l'insertion du mot clé **PPAN**.

Dans les tableaux 3.8, 3.9 et 3.10 nous avons représenté les valeurs des nouvelles distances entre les atomes proches voisins après avoir fixé un atome de référence dans la structure, la charge totale des atomes de la cellule primitive, la charge de recouvrement entre orbitales des atomes proches voisins et finalement l'état d'oxydation.

5-1 La charge de recouvrement et l'état d'oxydation ΔX :

L'optimisation géométrique a montré que les atomes n'ont pas subi de déplacements importants. Des valeurs correspondantes de distances entre proches voisins après optimisation sont représentées dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : distances en (Å) entre les atomes proches voisins A-B avant et après optimisations

Atomes (A-B)	W(3)-O(9)	W(3)-O(11)	W(3)-O(15)	W(3)-O(13)	W(3)-O(6)	W(3)-O(7)
R(Å) Av.opt	1.771	1.771	1.771	1.771	2.8929	2.8929
R(Å) Ap.opt	1.771	1.771	1.771	1.771	2.893	2.893

Les faibles déplacements d'atomes cause une faible redistribution des charges de recouvrement.

Le tableau 3.9 présente la charge de recouvrement entre l'ion de tungstène et ses proches voisins.

Les valeurs entre les différents atomes proches voisins : O -W, sont calculées du dernier point d'optimisation de la structure.

Tableau 3.9 : la charge de recouvrement entre l'ion d'oxygène et ses proches voisins

Atomes (A-B)	W(3)-O(9)	W(3)-O(11)	W(3)-O(15)	W(3)-O(13)	W(3)-O(6)	W(3)-O(7)
$Q_{AB} e^- $	0.160	0.160	0.160	0.160	0.006	0.006

Ces valeurs montre l'existence d'une faible liaison type ionique entre les atomes O-W du même site, tandis qu'il n'y a aucune charge entre les oxygènes formant le tétraèdre. Ces résultats sont en bon accord à ceux obtenus expérimentalement dans la littérature.

La tableau 3.10 représente la charge totale Q et l'état d'oxydation ΔX après optimisations.

L'état d'oxydation est défini comme étant la différence entre la charge de valence des ions W et O de la structure $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ de départ et les charges de valences obtenue après optimisation:

$$\Delta X = Q_i - Q$$

Les valeurs obtenues sont reportées dans les tableau 3.10.

Tableau 3.10 : charge totale et état d'oxydation d'un site A et ses proches voisins après optimisations

Atomes	W(3)	O(9)	O(11)	O(15)	O(13)	O(6)	O(7)
La charge Totale initiale Q_i	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
La charge Totale Q	3.346	7.101	7.101	7.101	7.101	7.101	7.101
ΔX $ e^- $	2.654	-1.101	-1.101	-1.101	-1.101	-1.101	-1.101

Nous constatons que l'atome d'oxygène présente le même état d'oxydation ($-1.1|e^-|$) tandis que le tungstène présente un état d'oxydation de ($2.6|e^-|$).

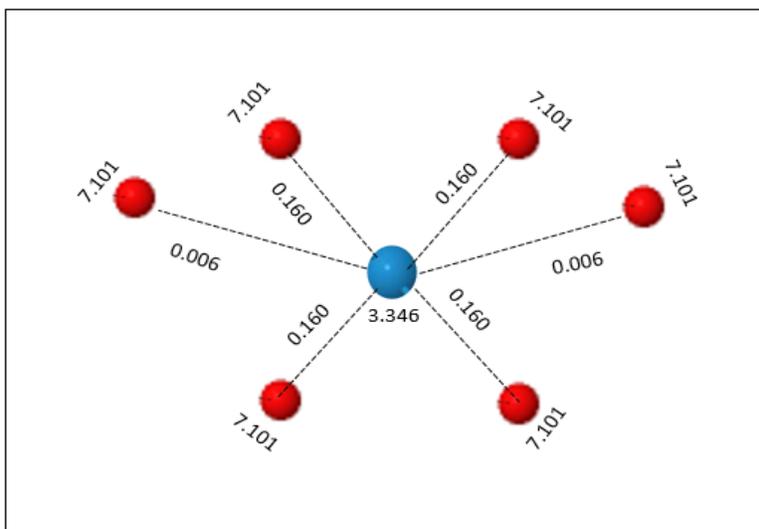


Figure 3.14 : charge de recouvrement et charge de valence entre proches voisins

6-Conclusion :

L'étude théorique de double Tungstate $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ a été réalisé à l'aide de Programme CRYSTAL17 utilisant l'approximation LCAO-DFT-B3LYP et pour réaliser ce travail nous commençons par l'étude structurales puis la partie d'étude électronique ou on a calculé la structure de Bande afin de savoir l'énergie de Gap et identifier le type de matériau puis on calculé la densité d'état totale et la densité projetée sur les atomes (LDOS) et projetée sur les orbitales (PDOS) pour savoir la contribution des atomes et des orbitales dans la bande de conduction et la bande de valence et a la fin on a déterminé la charge de recouvrement, la distance entre l'ion de tungstène et ses proches voisins et l'état d'oxydation.

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

Nous avons présenté dans ce mémoire une étude profonde sur les propriétés structurales et électronique de doubles tungstates de formulation $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ en utilisant le code de calcul CRYSTAL17, l'approche théorique utilisée est LCAO-DFT-B3LYP en comparant avec les travaux expérimentaux qui existent dans la littérature.

Tout d'abord, nous avons effectué un calcul pour la cellule primitive de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, nous avons constaté que les paramètres de maille ne changent pas et ils sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature puis on a étudié la relaxation et reconstruction et on a constaté que notre structure ni n'est relaxée ni reconstruite.

En deuxième étape nous avons représenté les propriétés électroniques utilisant le diagramme de la structure de bande et nous avons constaté que la nature de Gap entre la Bande de conduction et la bande de valence est 5.38eV qui confirme que notre élément est un isolant. Cette valeur est en bonne accord avec les résultats expérimentaux de la littérature.

Puis nous avons effectué un calcul pour les densités d'états totale DOS, locale LDOS et partielle PDOS afin de savoir les contributions des atomes et les orbitales sur la CBM et la VBM, nous avons trouvé que :

Dans le **VBM** L'intervalle entre -3.5 eV et 0eV dominée par les états 2p de O et le **CBM** est constitué essentiellement par les états 5d de W avec une faible contribution des états 2p de O et 4d de Y.

Nous terminons cette étude par l'analyse de population de Mulliken en calculant l'état d'oxydation et la charge de recouvrement, on arrive a constaté que les liaisons entre les ions de tungstène et d'oxygène sont faiblement ionique .

En conclusion, ce travail a clairement démontré la puissance de la méthode de calcul pour établir l'étude des propriétés structurales et électronique de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] G. Boulon, « Luminescence des ions activateurs dans les matériaux inorganiques et applications » 21(1986) 689-707, *Revue Phys. Appl.*
- [2] C Ronda, «Rare-Earth Phosphors: Fundamentals and Applications», p 669-676, 1998 *Journal of Alloys and Compounds*.
- [3] N. Dirany, « Elaboration de matériaux micro-nanostructurés à morphologies contrôlées, à base de tungstates, pour la photo-dégradation » Université de Tolon,2017.
- [4] M. Maćzka « Vibrational Characteristics of the Alkali Metal–Indium Double Molybdates $\text{M}(\text{MoO}_4)_2$ and Tungstates $\text{M}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) » March 1997, Vol 129., Pages 287-297. *Journal of Solid-State Chemistry*.
- [5]P. V. Klevtsov & R. F. Klevtsova «Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono- and trivalent metals with the composition $\text{M}^+\text{R}^{3+}(\text{EO}_4)_2$ »Vol 18, No. 3, pp. 419-439,1977.
- [6] H.Yizong, W.Guofu, H.Xiaoying, L.Zundu, «The Emission and Structure of a New Laser Crystal $\text{Nd}^{3+}:\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ »29, 267-271. 1994.
- [7]C. Ripp G. Hambitzer L. Zinck M. Borck « Batteries à électrolyte inorganique » 2009 , 383-392. fortu Research GmbH.
- [8] CM. Che C.-C. Kwok C.-F. Kui S.-L. Lai K.-H. «8.17 - Faible Coordination luminescente et complexes organométalliques pour les OLED» 2013 , Pages 607-655.
- [9]. L. Cavalcante, V. Longo, J. Sczancoski, M. Almeida, A. Batista, J. A. Varela, M. O. Orlandi, E. Longo and M. S. Li, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 853-868.
- [10] L. Van Uitert and S. Preziosi, *Journal of Applied Physics*, 1962, **33**, 2908-2909.
- [11] A. M. Kaczmarek and R. Van Deun «Composés de tungstate et de molybdate de terres rares – des architectures 0D à 3D» *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 8835-8848.
- [12] P. Lecoq, I. Dafinei, E. Auffray, M. Schneegans, M. Korzhik, O. Missevitch, V. Pavlenko, A. Fedorov, A. Annenkov and V. Kostylev, « Lead tungstate (PbWO_4) scintillators for LHC EM calorimetry»1995, 365, 291-298. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*.

Bibliographie

- [13] L. You, Y. Cao, Y. Sun, P. Sun, T. Zhang, Y. Du and G. Lu «Humidity sensing properties of nanocrystalline ZnWO₄ with porous structures»2012, **161**, 799-804, *Sensors and Actuators B: Chemical*.
- [14] B. Karami, S. Khodabakhshi and Z. Haghhighjou « Acide sulfurique tungstate : préparation, caractérisation et application à la synthèse catalytique de nouveaux benzimidazoles » *Chemical Papers*, 2012, **66**, 684-690.
- [15] M. Derbal, « Cristallogenèse, caractérisation structurale et optique des doubles tungstates LiA_{1-x}B_x(WO₄)₂ A = Lu, In et B = Yb, Tm. »,2010, p. 140.
- [16] B. REKIK, « SYNTHÈSE, CROISSANCE CRISTALLINE ET CARACTERISATION DE MONOCRISTAUX DE TYPE AB(XO₄)₂ DOPES AUX LANTHANIDES » UNIVERSITÉ D'ORLÉANS,2011.
- [17] S.K.Haldar « Minerals and rocks» 2020, Pages 1-51.
- [18] J.P. Zuniga¹, M.Abdou¹, S.K. Gupta^{1,2}, Y.Mao^{1,3}, “ Molten-Salt Synthesis of Complex Metal Oxide Nanoparticles” *Journal of Visualized Experiments*, p140.
- [19] Bernard Ferrand « Méthodes d'élaboration de cristaux massifs pour l'optique » 2003. 3-21, Vol.8.
- [20] T.Liu, Q.Meng*, W.Sun« Electron-phonon coupling properties and energy transfer in NaY(WO₄)₂:Eu³⁺ phosphor» 647 (2015), 830-836, *Journal of Alloys and Compounds*.
- [21] Olivier PAUVERT « Etude structurale de sels fondus d'intérêts nucléaires par RMN et EXAFS haute température » Université d'Orléans,2009.
- [22] Jan Czochralski « Jan Czochralski and His Method of Crystal Growth » 124 (2013) No 2, *Acta Physica Polonica A*.
- [23] A.Grzechnik^{1,3}, W.A Crichton², M.Hanfland², S.V.Smaalen¹«Scheelite CaWO₄ at high pressures» (2003) 7261–7270. *Journal of Physics Condensed Matter*.
- [24] Z.Gao, Chengwei Li «Tuning the Morphology and Surface Property of Mineral Particles by Grinding Media »2018, *Abrasive Technology*.
- [25] <https://www.le-comptoir-geologique.com/scheelite-encyclopedie.html>
- [26] P.V. Klevtsov, R.F. Klevtsova, *Zh. Strukt.Khim.* 18, No3, (1977) 440-457..
- [27] R G Salunke², S G Singh¹, A K Singh¹, D G Desai¹, M Tyagi¹, S WGosavi² and S C Gadkari¹ «Effect of inclusions in Nd-doped NaY (WO₄)₂ single crystals» (2001),84, *Physica Scripta*.
- [28] P. Yadav¹, Prabal Dev Bhuyan^{2,3}, S. K. Rout¹, Yogesh Sonvane⁴, Sanjeev K. Gupta^{2,*} and E.

Bibliographie

Sinha I.* « Correlation between experimental and theoretical study of scheelite and wolframite-type tungstates » 25-2020, Journal Pre-proof.

[29] L. Macalik^a, J. Hanuza^a, *, A.A. Kaminski^b « Polarized Raman spectra of the oriented NaY(WO₄)₂ and KY(WO₄)₂ single crystals » (2000) 289–297, Journal of Molecular Structure.

[30] G. Leniec^a,*, S.M. Kaczmarek^a, L. Macalik^b, P. Ropuszyńska-Robak^c, J. Hanuza^{b,c} «Magnetic properties of NaY_{1-x-y}Ho_xYb_y(WO₄)₂: x=0.05, y=0.02 and KY_{1-x-y}Ho_xYb_y(WO₄)₂: x=0.02, y=0.01nanopowders obtained by Pechini and hydrothermal methods»360–366, Chemical Physics Letters.

[31] Grégory Lefèvre « Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des Réactions de complexation à l'interface solide/solution »Université Pierre et Marie Curie,2015.

[32] https://materials-springer-com.snd11.arn.dz/isp/crystallographic/docs/sd_0375322

[33] Chaoyi Zhanga, Xinyu Wanga, Chun Lia, b, *, Hai Lina, b, Fanming Zenga, b,**, Zhongmin Sua, b, « Effect of Li ions on structure and spectroscopic properties of NaY (WO₄)₂: Yb/Ho phosphor»2020,46, Journal Pre-proof.

[34] Naik, Satish J « Etudes catalytiques et à l'état solide des tungstates et molybdates métalliques », Goa-université,2010.

[35] <http://lamp.tu-graz.ac.at/~hadley/ss1/bzones/>.

[36] Grzegorz Leniec^a, Lucyna Macalik, Sławomir Maksymilian Kaczmarek and Tomasz Skibinski Jerzy Hanuza, « EPR and optical properties of KY(WO₄)₂:Gd³⁺ powders»,27,23, Journal of Materials Research.

[37] Y. Zhang, N. A. W. Holzwarth, and R. T. Williams « Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄ » 57, N.20. PHYSICAL REVIEW B.

[38] R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea(a), D. Martinez-Garcia and A. Segura « Optical absorption of divalent metal tungstates: Correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius » (2008), 83. A letters Journal exploring.

[39] Minoru ITOH*, Naoyuki FUJITA and Yoshiyuki INABE «X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electronic Structures of Scheelite- and Wolframite-Type Tungstate Crystals» Vol. 75, No. 8, August, 2006, 084705, Journal of the Physical Society of Japan.

[40] G. Lenieca, ^{a*}, S.M. Kaczmarek^a, L. Macalik^b, P. Ropuszyńska-Robak, J. Hanuza^{b,c} «Magnetic properties of NaY_{1-x-y}Ho_xYb_y(WO₄)₂: x = 0.05, y = 0.02 and KY_{1-x-y}Ho_xYb_y(WO₄)₂: x = 0.02, y = 0.01 nanopowders obtained by Pechini and hydrothermal methods», (2019) 36366, Chemical Physics Letters

[41] N. P. Kobelev* and B. S. Redkin «The elastic moduli of NaY (WO₄)₂ crystal» 3, 450–453

Bibliographie

(2004). phys. stat. sol.

[42] Jiandong Fan, Huaijin Zhang, * Wentao Yu, Haohai Yu, Jiyang Wang and Minhua Jiang A «Yb³⁺-doped NaY(WO₄)₂ crystal grown by the Czochralski technique» 41, 584–591(2008), Journal of Applied Crystallography.

[43] A. Schmidt, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner, A. Garcia-Corte's, F. Esteban-Betego'n, M.D. Serrano and C. Zaldo « Diode-pumped femtosecond Yb:NaY(WO₄)₂ laser» 2008 Vol. 44 No. 13. ELECTRONICS LETTERS.

[44]Jean SABLAYROLLES «de l'ultraviolet à l'infrarouge : caractérisation spectroscopique de Matériaux type borate et oxyborate dopés à l'ytterbium trivalent »2006.

[45] Lei Chena^{a,*}, Shengzhi Zhao^a, Jiaan Zheng^a, Zhenxiang Cheng^b, Huanchu Chen^b «Characteristics of a passively Q-switched Nd³⁺:NaY(WO₄)₂ laser with Cr⁴⁺:YAG saturable absorber» (2002) 347 – 350, Optics & Laser Technology.

[46] R G Salunke², S G Singh¹, A K Singh¹, D G Desai¹, M Tyagi¹,S WGosavi² and S C Gadkari¹ «Effect of inclusions in Nd-doped NaY(WO₄)₂ single crystals» Phys. Scr. 84 (2011), Phys. Scr.

[47]Ting Liu, Qingyu Meng*, Wenjun Sun« Electron-phonon coupling properties and energy transfer in NaY(WO₄)₂:Eu³⁺ phosphor» (2015) 830-836, Optical Materials.

[48] ZH. X CHENG, SH. J. ZHANG, J. R. HAN, H. CH. CHEN, X. S. LIU*,Y.Y YANG*, J. YANG* « Growth and Optical Properties of NaY(WO₄)₂:Eu Crystals» 2001 135–140, Cryst. Res. Technol.

[49] Z.Shi¹ J.Wang¹ H.Jiang¹ X.Guan¹Yang Lu¹ · J.Shi¹«Photoluminescence characteristics and energy transfer mechanism of Eu³⁺: NaY (WO₄)₂ microparticles» vol 30, p 3169–3176 (2019), Journal of Materials Science.

[50] Pisani C, Dovesi R «Calculs Hartree-Fock à échange exact pour les systèmes périodiques. I. Illustration de la méthode †»,1980 Int. J. Quantum Chem. 17 501

[51]Makov,M. C. Payne «Periodic boundary conditions in ab initio calculations» Phys. Rév. B 51 , 4014, 1995.

[52] C. PISANI, R. DOVESI«Exact -Exchange Hartree-Fock Calculations for Periodic Systems. I. Illustration of the Method, VOL. 17, 501-516 (1980).

[53] M. Born, J. R. Oppenheimer «On the Quantum theory of Molecules», Ann. Phys. 87, (1927)457.

Bibliographie

- [54] R Orlando, R Dovesi, C Roetti and V R Saunders « *Ab initio* Hartree-Fock calculations for periodic compounds: application to semiconductors» *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 7769-7789.
- [55] L. H. Thomas « The calculation of atomic fields» *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542 (1927).
- [56] E. P. Wigner «EFFECTS OF THE ELECTRON INTERACTION ON THE ENERGY LEVELS OF ELECTRONS IN METALS» *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 678.
- [57] Badr-Eddine Nabil BRAHMI « Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc » Université Abou Bakr Belkaid-Tlemcen, 2013.
- [58] Athénaïs Davantès « Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution » Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [59] D.L. Mitchell, R.F. Wallis «Theoretical Energy-Band Parameters for the Lead Salts» *Phys. Rev.* 151 (1966) 581.
- [60] L.J. Sham, W. Kohn «One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas» *V* 145, N 2, 1966. *Physical review*.
- [61] Samira BENDAIF « Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xSySe_{1-y}$ » 2015.
- [62] Perdew, J.P. and A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems» *Physical Review B*, V.23, N.10, 1981.
- [63] CHEN Zhao-ying, YANG Jin-long « The B3LYP hybrid density functional study on solids» *Front. Phys. China* (2006) 3: 339-343
- [64] Fairouz CHOUIT « Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermiques des composés binaires et ternaires à base de Plomb » Université Badji Mokhtar, 2018.
- [65] R. S. Mulliken. *The Journal of Chemical Physics*. V23, N10, 2343-2346 (1955).
- [66] <http://j-ice.sourceforge.net/ondemand/index.html>