

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
Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de master
Option : physique des matériaux
Laboratoire : LASICOM

Thème :

**Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des
matériaux tungstate non dopé et dopé terre rare**

Présenté par :

REZALI AMINA

Soutenus le 06/10/2022 devant le jury composé de :

<i>Mr. B Boutahraoui</i>	<i>MCB</i>	<i>Univ.Blida1</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. M Derbal</i>	<i>Professeur</i>	<i>Univ.Blida1</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme. F Bouamra</i>	<i>MCA</i>	<i>Univ.Blida1</i>	<i>Promotrice</i>

Blida 1- 2021/2022

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu de m'avoir donné la force, la volonté, la santé pour atteindre ce moment.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Mme F. BOUAMRA qui a su encadrer ce travail et me guider tout au long de cette période, et je lui suis reconnaissant pour ses conseils et sa patience.

Je remercie chaleureusement ceux qui ont bien voulu accepter de participer au jury d'examen de ce mémoire le Professeur M. Derbal et Dr. B. Boutahraoui.

J'aimerais exprimer ma gratitude à Mme N. BOUCHELAREM.

Dédicace

Je tiens à exprimer mes remerciements et mon amour à mon cher père et à ma chère mère pour tout le soutien matériel et moral qu'ils m'ont apporté pendant toute la durée de ma carrière scolaire.

A mes sœurs et mes frères

A ma famille

A mes amis

REZALI AMINA

ملخص

في هذه الدراسة قمنا بحساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية لـ CaWO_4 غير المنشطة والمنشطة بـ Gd (WO_4)₂ و $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ باستخدام برنامج Crystal 17 بواسطة طريقة B3LY/ SCF_LCAO_DFT. لقد أظهرنا أن Gd يعدل قليلا في المعلمات الهندسية لـ CaWO_4 بقيمة طاقة الفجوة، لاحظنا انخفاضا من 5.96 eV إلى 1.20eV. لذا فإن المركب CaWO_4 المنشط بـ Gd يأخذ طابعا موصلا. المركب ($\text{Li}_2(\text{WO}_4)$) عبارة عن نصف معدن. الكلمات الرئيسية: Crystal17, HF, DFT, Raman, IR, التتغستات, ايونات الأرض النادرة, dopage.

Abstract:

In this study we calculated the structural and electronic properties of undoped and Gd-doped CaWO_4 , $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ and $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ using the Crystal17 program by the periodic SCF_LCAO_DFT/B3LYP method. We showed that Gd doping slightly modifies the geometrical parameters of CaWO_4 and the value of the gap energy, we observed a reduction from 5.96eV to 1.20eV, thus the Gd doped CaWO_4 compound takes a conductive character. The compound $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ is a half metal.

Key words: Crystal17, DFT, HF, Tungstat, rare earth, doping, IR, Raman

Résumé :

Dans cette étude nous avons calculé les propriétés structurales et électroniques du CaWO_4 non dopé et dopé Gd , $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ et $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ en utilisant le programme Crystal17 par la méthode SCF_LCAO_DFT/B3LYP périodique. Nous avons montré que le dopage Gd modifie légèrement les paramètres géométriques du CaWO_4 et la valeur de l'énergie de gap, nous avons observé une réduction de 5.96eV à 1.20eV, de ce fait le composé CaWO_4 dopé Gd prend un caractère conducteur. Le composé $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ est un demi-métal.

Mots clé : Crystal17, DFT, HF, Tungstate, terre rare, dopage, IR, Raman

Table de matières

Résumé :	III
Table de matières.....	IV
Listes des Figures	VII
Liste des tableaux	IX
INTRODUCTION GENERALE	12
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	
1.1. Introduction :	16
1.2. Les tungstates :	16
1.2.1. Scheelite CaWO_4 :	16
1.2.2. Wolframite (Fe, Mn) WO_4 :	17
1.3. Les tungstates de type Scheelite :	19
1.3.1. Les propriétés structurales :	21
1.3.2. Les propriétés électroniques :	21
1.3.2.1. Le réseau réciproque :	21
1.3.2.2. La structure de bandes d'énergie :	22
1.3.3. Les propriétés vibrationnelles de CaWO_4 :	23
1.4 Les doubles tungstates de type Scheelite :	25
1.5. Le double tungstate de lithium $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ non dopé :	26
1.6. Les techniques d'élaboration :	28
1.7. Dopage des matériaux double tungstates :	29
1.8. Spectroscopie des ions terres rares :	29
1.8.1. Structure des niveaux d'énergie :	30
1.9. Le double tungstate de lithium $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ dopé terre rare :	32
1.9.1. $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ dopé Er^{3+} :	32
1.9.2. $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ dopé Yb^{3+} :	34
CHAPITRE 2 : APPROCHES THEORIQUES	
1. Introduction :	36
2. L'approximation de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique :	36
2.1. L'approximation de Hartree-Fock moléculaire:	37
2.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer :	39

2.2. L'approximation HF périodique :	40
2.2.1. Théorème de Bloch :	40
2.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :	42
2.3.1. Théorème 01 de Hohenberg-Kohn :	42
2.3.2. Méthode de Kohn-Sham : [59] :	43
2.3.3 Approximation de la densité locale LDA :	44
2.3.4 Fonctionnelles Hybrides (B3LYP) :	44
2.3.5 Bases d'orbitales atomiques :	45
2.3.6 L'analyse de population de Mulliken (PPAN) :	47
3. Présentation du programme CRYSTAL17 :	48

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction :	50
3.2. Modèle géométrique et détails de calculs :	50
3.3. Les tungstates de type Scheelite :	54
3.3.1. Les propriétés structurales :	54
3.3.1.1. CaWO_4 non dopé :	54
3.3.1.2. CaWO_4 dopé Gd :	57
3.3.2. L'étude de la relaxation et de la reconstruction structurale :	58
3.3.3. Etude des propriétés électroniques :	60
3.3.3.1. Structure de bandes d'énergie :	60
3.3.3.2. L'analyse des spectres de la densité d'état :	63
3.3.4. L'analyse de population de Mulliken :	66
3.3.4.1. CaWO_4 non dopé :	66
3.3.4.2. CaWO_4 dopé Gd :	68
3.4. Les doubles tungstates de type Scheelite :	69
3.4.1. $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$:	69
3.4.1.1. Les propriétés structurales :	69
3.4.1.2. L'étude de la relaxation et de la reconstruction structurale :	70
3.4.1.3. Les propriétés électroniques :	71
3.4.1.4. L'analyse de population de Mulliken :	73
3.4.2. $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$:	75
3.4.2.1. Les propriétés structurales :	75
3.4.2.2. L'étude de la relaxation et de la reconstruction structurale :	76

3.4.2.3. Les propriétés électroniques :.....	77
3.4.2.4. L'analyse de population de Mulliken :.....	79
3.5. Conclusion :.....	81
CONCLUSION GENERALE	82
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	82

Listes des Figures

Figure 1.10: représentation schématique de l'ion WO_4^{2-} – de symétrie S_4	25
Figure 1. 11: la structure cristalline de $LiGd(WO_4)_2$, les cercles en rouge, bleue et rose représentent, respectivement, O, W et (Li, Gd)	27
Figure 1. 12: structure optimisée pour l'ion WO_4	27
Figure 1. 13: diagramme énergétique de principales participations des hamiltoniens dans l'éclatement des niveaux énergétiques de l'OA de la configuration $4f^n$ de l'ion TR^{3+}	31
Figure 1. 14: Diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+}	32
Figure 1.15: spectre Raman pour $LiGd(WO_4)_2$ dopé Er^{3+}	33
Figure 1. 16: Diagramme énergétique de l'ion libre Yb^{3+}	34
Figure 2. 1: Schéma représentatif du principe de la symétrie translatrice et du théorème de Bloch.....	41
Figure 2. 2: L'algorithme de la méthode SCF.....	48
Figure 3. 1: cellule élémentaire conventionnelle de $LiGd(WO_4)_2$, les atomes mauves, bleus, rouges représentent respectivement Li avec Gd, W, O.	51
Figure 3. 2: cellule élémentaire conventionnelle de $CaWO_4$, les atomes verts, rouges, bleus représentent, respectivement, Ca, O, W.	52
Figure 3. 3: cellule primitive de $Li_2(WO_4)$, les atomes mauve, rouges, bleus représentent, respectivement : Li, O, W.....	52
Figure 3. 4: cellule primitive de $LiGd(WO_4)_2$. Les atomes verts, bleus, rouges et mauve représentent respectivement Gd, W, O, Li.	53
Figure 3. 5: la courbe d'optimisation pour $CaWO_4$ non dopé.....	55
Figure 3. 6: la disposition des atomes dans la cellule du composé $CaWO_4$ après optimisation, afin de calculé les paramètres structuraux.....	56
Figure 3. 7: la courbe d'optimisation pour $CaWO_4$ dopé Gd.....	58
Figure 3. 8: relaxation et reconstruction du $CaWO_4$ dopé Gd, les atomes en gris, bleu, rouge, vert représentent respectivement Ca, W, O, Gd.	59
Figure 3. 9: la première zone de Brillouin de $CaWO_4$	61
Figure 3. 10: Structure de bandes d'énergie de $CaWO_4$ non dopé.....	61
Figure 3. 11: Structure de bandes d'énergie de $CaWO_4$ dopé Gd.....	62

Figure 3. 12: diagrammes de la densité d'état totale (DOS), (LDOS) et (PDOS), respectivement de CaWO ₄ non dopé.	63
Figure 3. 13: spectres de la densité totale (DOS), (LDOS) et (PDOS) de CaWO ₄ dopé Gd. ..	65
Figure 3. 14: la reconstruction et la relaxation de la cellule primitive de Li ₂ (WO ₄).....	71
Figure 3. 15: Structure de bandes d'énergie de Li ₂ (WO ₄).....	71
Figure 3. 16: spectres de la densité totale (DOS), (LDOS) et (PDOS) de Li ₂ (WO ₄)	72
Figure 3. 17: la cellule primitive de LiGd (WO ₄) ₂ avant la relaxation	75
Figure 3. 18: la reconstruction et la relaxation de la cellule primitive de LiGd (WO ₄) ₂	76
Figure 3. 19: Structure de bandes d'énergie de LiGd (WO ₄) ₂	77
Figure 3. 20: spectres de la densité totale (DOS), (LDOS) et (PDOS) de LiGd (WO ₄) ₂	78

Liste des tableaux

Tableau 1. 1: l'énergie de gap pour différent tungstates	23
Tableau 1. 2: modes de vibration Raman et IR pour CaWO_4	24
Tableau 1. 3: Données cristallographiques affinées des exemples d' $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$ étudiés dans la littérature	26
Tableau 1. 4: coordonnées de la base atomique dans la structure cristalline de double tungstate.....	26
Tableau 1. 5: Valeurs de fréquences de vibration ν_1 (stretching symétrique des groupements $(\text{WO}_4)_2$) de composés de doubles tungstates, issues de la littérature	28
Tableau 1. 6: Représente la configuration électronique des atomes et des ions terres rares ...	30
Tableau 1. 7: modes de vibrations Raman de $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$	33
Tableau 3. 1: paramètres géométriques optimisés de la super cellule (1x1x2) p de CaWO_4 ...	55
Tableau 3. 2: les valeurs d'énergies du premier et le dernier point d'optimisation	55
Tableau 3. 3: les déplacements Δx , Δy , Δz dans la supercellule CaWO_4 non dopé.....	56
Tableau 3. 4: paramètres géométriques optimisée de super cellule CaWO_4 dopé Gd	57
Tableau 3. 5: l'énergie de système avant et après optimisation	58
Tableau 3. 6: les valeurs d'énergies du premier et le dernier point d'optimisation	58
Tableau 3. 7: les déplacements Δx , Δy , Δz dans la super cellule CaWO_4 dopé Gd.....	59
Tableau 3. 8: Énergie de gap pour CaWO_4 non dopé.....	62
Tableau 3. 9: la charge de recouvrement pour CaWO_4	66
Tableau 3. 10: la charge totale d'atomes et l'état d'oxydation pour Ca, W, et O avant et après optimisation.	67
Tableau 3. 11: les distances entre l'atome Ca et les proches voisins avant et après optimisation pour CaWO_4 non dopé.....	67
Tableau 3. 12: la charge de recouvrement pour CaWO_4 dopé Gd.	68
Tableau 3. 13: la charge et l'état d'oxydation pour les atomes Ca W O Gd pour le matériau CaWO_4 dopé Gd.....	68
Tableau 3. 14: les distances entre l'atome Gd et les proches voisins avant et après optimisation pour CaWO_4 dopé Gd.....	69
Tableau 3. 15: les paramètres géométriques de la cellule primitive de $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$	69
Tableau 3. 16: l'énergie optimale avant et après l'optimisation.....	70

Tableau 3. 17: les déplacements Δx , Δy , Δz dans la cellule primitive de $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$	70
Tableau 3. 18: la charge de recouvrement pour $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$	73
Tableau 3. 19: représente la charge et l'état d'oxydation pour les atomes Li W O pour le matériau $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$	73
Tableau 3. 20: les distances entre les proches voisins avant et après optimisation pour $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$	74
Tableau 3. 21: les paramètres géométriques de la cellule primitive de $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$	75
Tableau 3. 22: l'énergie optimale avant et après l'optimisation.....	76
Tableau 3. 23: les déplacements Δx , Δy , Δz dans la cellule primitive de $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$	76
Tableau 3. 24: la charge de recouvrement entre Gd_O et W-O pour $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$, le recouvrement entre W_O est grand par rapport à le recouvrement entre Gd_O	79
Tableau 3. 25: représente la charge et l'état d'oxydation pour les atomes Li Gd W O pour le matériau $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$	79
Tableau 3. 26: es distances entre les proches voisins avant et après optimisation pour $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$	80

Les abréviations :

Symbole	Description
1BZ	La première zone de Brillouin
1FBZ	La première zone de Brillouin irréductible
IR	Infrarouge
E_g	Energie de gap
IUPAC	L'union internationale de chimie pure et appliquée
LCAO	Combinaison linéaire des orbitales atomiques
SNDL	Système national de documentation en ligne
VBM	Le maximum de la bande de valence
CBM	Le minimum de la bande de conduction
OAs	Les orbitales atomiques
DOSS	La densité d'état totale
LDOS	La densité d'état projetée sur la couche atomique
PDOS	La densité d'état projetée sur les orbitales atomiques
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité
LDA	Approximation de la densité locale
B3LYP	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
ECP	Effective core pseudo-potential
L^{3+}	Cation trivalent

INTRODUCTION GENERALE

Vue leurs propriétés physiques (structurales, électroniques, mécaniques, élastiques, vibrationnelles) importantes, les scientifiques ont étudié les matériaux de tungstate profondément pendant de nombreuses années. Les matériaux luminescents sont presque partout en raison de leurs applications dans plusieurs domaines tels que : l'éclairage dans les tubes fluorescents ou à la visualisation des écrans de télévision, ils peuvent aussi être utilisés comme capteurs pour mesurer la température à des pressions élevées qui sont difficiles à mesurer avec d'autres matériaux en raison de leurs ultra-sensibilités. Le Tungstate est l'un de ces matériaux, il est un excellent composé d'hôte pour la luminescence et les lasers à l'état solide [1]. Beaucoup de travaux de recherches expérimentaux sont réalisés et sont en cours de réalisation afin d'améliorer leurs propriétés physiques par dopage ou création de défauts cristallins. Nous avons remarqué que peu de travaux théoriques sur ce type de matériaux et sa famille ont été réalisés. Afin d'enrichir les travaux de recherches théoriques sur de matériaux, nous avons réfléchi de présenter une étude théorique sur quelques composés de cette vaste famille. [2]

CaWO_4 est un matériau peu coûteux et très stable [3]. Avec ses propriétés diélectriques avantageuses, la température caractéristique et l'indice chimique, les matériaux d'oxyde de tungstène de calcium trouve une utilisation étendue dans la fabrication de céramiques, Filtre à onde, four micro-ondes, amélioration des performances de l'appareil de composés organiques, Optique de catalyseur, ...etc. [4]

Parmi les matrices oxydes inorganique étudiées, on peut citer les matériaux doubles tungstates de formule générale $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$ où A est un cation monovalent et B un cation trivalent. La structure de base de la plupart de ces tungstates est la structure tetragonale (CaWO_4).

Il existe différentes familles de tungstates mais nous nous sommes intéressés seulement aux CaWO_4 et le lithium de doubles tungstates $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$, de type scheelite.

Le but de cette étude est de calculer les propriétés structurales et électroniques de CaWO_4 non dopé et dopé terre rare (Gd), et les propriétés structurales et électroniques de $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ et $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$. Nous avons fait une étude théorique par la méthode LCAO-SCF-B3LYP en utilisant le programme CRYSTAL17.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre fournit une recherche biographique sur le tungstate de calcium CaWO_4 et $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ qui traite des propriétés physiques de ce matériau obtenues par d'autres travaux expérimentaux ainsi que divers domaines d'applications.
- Le deuxième chapitre présente les approches théoriques d'un calcul ab initio et les principes de la théorie de la fonctionnelle densité DFT.
- Dans le troisième chapitre on donne les résultats obtenus ainsi que la synthèse et l'interprétation.

Finalement, on termine par une conclusion.

CHAPITRE 1 :
ETAT DE L'ART

1.1. Introduction :

En raison de leurs caractéristiques de luminescence distinctives, les composés de la famille des tungstates et molybdates de terres rares ont une longue histoire d'utilisation pratique. De nombreuses techniques de caractérisations, dont la réaction à l'état solide, le procédé de micro-étirage et le procédé de Czochralski, ont été utilisées pour fabriquer des tungstates/molybdates de terres rares.

Après sa découverte, les matériaux à base de tungstate et de molybdate de terre rare ont suscité un regain d'intérêt ces dernières années, en particulier à l'échelle microscopique et nanométrique, les tungstates ont été exploités dans plusieurs applications comme : les phosphores, les hôtes laser, les compteurs à scintillation, les communications optiques cohérentes, les interconnexions optiques sur puce [5]. Ces matériaux à des formes et dimensions spécifiques, peuvent avoir de nouvelles caractéristiques de luminescence [6].

1.2. Les tungstates :

Les tungstates sont des matériaux inorganiques ayant des applications dans de nombreux domaines tels que la photoluminescence, les fibres optiques, les matériaux scintillateurs, les lasers à l'état solide ...ect. Ils sont considérés comme une source d'auto-activation de la luminescence avec une grande stabilité chimique [7]

D'un point de vue structurale, D'après Klevstov et Klevstova Les tungstates sont divisés en quatre classes telles que [8] : Scheelite CaWO_4 , Type gamma- $\text{RbPr}(\text{MoO}_4)_2$, Type $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$, Wolframite $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$.

Dans notre travail, nous nous intéressons aux deux grandes familles suivantes :

1.2.1. Scheelite CaWO_4 :

Plusieurs formes géométriques existaient comme : les composés à structure de scheelite pure, la scheelite déformée de type CaWO_4 -d, les pseudo-scheelites monocliniques de type - $\text{KNd}(\text{WO}_4)_2$, - $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, et - $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$, et les composés iso structuraux de - $\text{LiPr}(\text{WO}_4)_2$ sont tous membres de cette famille [9].

Les structures de scheelite pure se cristallisent dans une structure quadratique avec les paramètres du maille $a = b = 5.20 \text{ \AA}$ et $c = 11.27 \text{ \AA}$ où le tungstène est tétracoordiné. On l'observe avec le sodium sur toute la gamme de température (sauf lorsque le rayon de L^{+3} est minuscule), et à

haute température dans le cas des tungstates de lithium et de potassium associés à des cations L^{+3} de taille importante. [10]

1.2.2. Wolframite (Fe, Mn) WO_4 :

La famille des wolframites (Fe, Mn) WO_4 de structures monocliniques regroupe les composés : $NaIn(WO_4)_2$, β - $LiYb(WO_4)_2$ et $LiFe(WO_4)_2$. Dans cette famille, le tungstène occupe les sites octaédriques.

Bien que la transformation $CaWO_4 \rightarrow (Fe, Mn) WO_4$ a été prouvée, elle ne peut être utilisée que dans les structures monocliniques $NaIn(WO_4)_2$, β - $LiYb(WO_4)_2$ et $LiFe(WO_4)_2$ car le paramètre "a" est doublé. Cependant, il faut reconnaître que ces deux familles sont proches [11,10]

Dans la figure 1.1, nous avons représenté un Cristal de $LiTm(WO_4)_2$ [12], Tandis que la figure 1.3 représente la structure géométrique de la Wolframite.

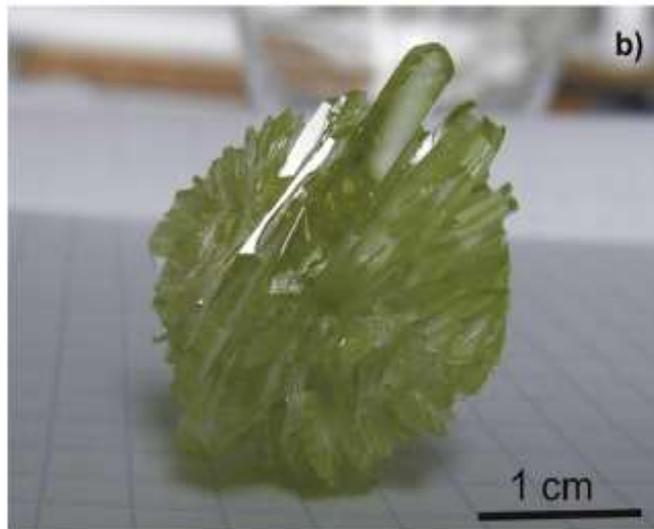


Figure 1.1 : $LiTm(WO_4)_2$ Crystal [12]

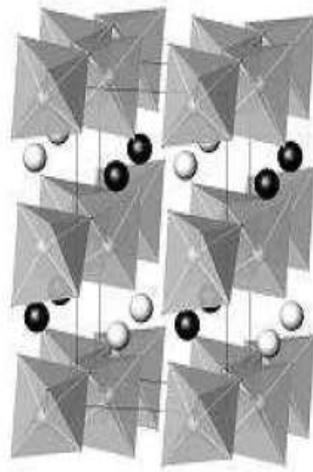


Figure 1. 2: structure de Wolframite [10]

On générale, L'étude de tungstate a été limitée aux deux familles qui répondent à la stœchiométrie $AL(WO_4)_2$, $L_2(WO_4)_3$, avec **A** est un cation monovalent et **L** un cation trivalent.

Ces deux familles regroupent un grand nombre de cations que l'on retrouve tout au long du tableau périodique, selon la combinaison possible des éléments A et L (alcalins, métaux, métaux de transition, lanthanides). Malgré la diversité des propriétés physico-chimiques de ces cations, une revue de la littérature révèle que l'évolution structurale et vibrationnelle de ces deux familles présente une cohérence et un ordre dans le cas des nitrates et des carbonates. Dans la plupart des cas, cet ordre peut être lié au rayon ionique ou à la masse atomique des cations [10,13].

Par conséquence, les rayons ioniques influencent sur les liaisons entre les ions et donc, en générale sur la structure. La figure1. 3 regroupe la plupart des cas possibles en fonction des cations A et B et l'augmentation ou la diminution de la température T.

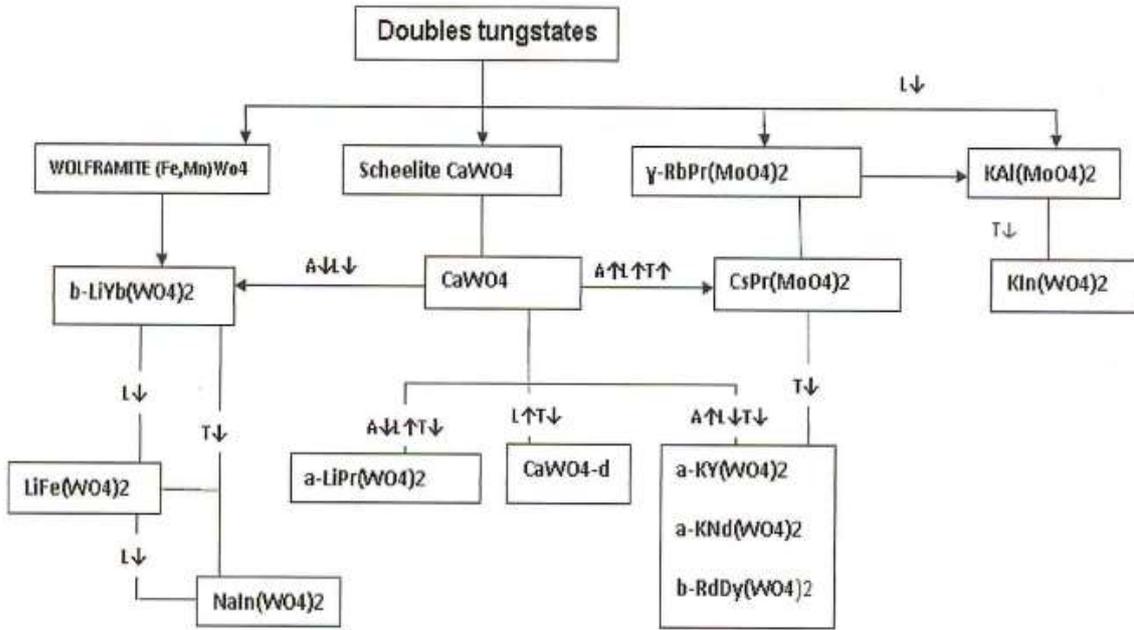


Figure 1.3: Relations entre les différentes familles rencontrées parmi les doubles tungstates. A et L : rayon ionique alcalin et rayon ionique trivalent, T : température, les signes ↑ et ↓ signifie augmentation et diminution [14].

1.3. Les tungstates de type Scheelite :

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, les tungstates sont des oxydes inorganiques de formule générale AWO_4 , sont formés par des cations métalliques divalents (où A : Ca, Sr, Ba, Pb et Cd). Le plus important d'entre eux est le tungstate de calcium ($CaWO_4$), une structure tétragonale unique avec le groupe spatial (I41/a) (figure 1.4), qui appartient aux scheelites. [15]

De nombreuses applications importantes dans différents domaines ont été réalisées à base de ces matériaux, vue leurs propriétés physiques importantes comme sa caractéristique diélectrique. A titre d'exemple : Filtre à onde, four micro-ondes, amélioration des performances de l'appareil de composés organiques, optique de catalyseur, cristaux scintillants et dans le domaine de luminescence. [4]

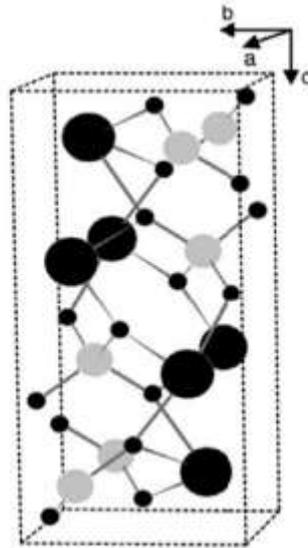


Figure 1. 4: structure cristalline de AWO_4 , les atomes en noire représente A et les atomes en gris représente W et les petites représentent les oxygènes [16]



Figure 1. 5: tungstate de calcium type Scheelite [17]



Figure 1. 6: Fluorescence bleue de scheelite $CaWO_4$ excité par une lampe ultraviolette à vapeur de mercure [18]

1.3.1. Les propriétés structurales :

La figure 1.7 représente une cellule élémentaire conventionnelle de matériau CaWO_4 qui cristallise dans une structure tétragonal de groupe d'espace $I4_1/a$. De paramètres de maille $a = b = 5.230(\text{Å})$ et $c = 11.348(\text{Å})$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [19]

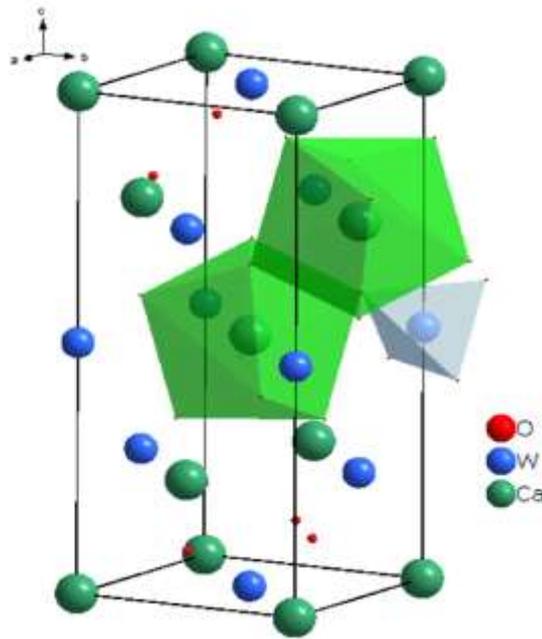


Figure 1. 7 : la structure cristalline de tungstate type Scheelite CaWO_4 [20]

1.3.2. Les propriétés électroniques :

Les tungstates (AWO_4) de la structure tétragonal, sont des semi-conducteurs à large bande interdite directe $E_g = 4.09 \text{ eV}$ [21]

1.3.2.1. Le réseau réciproque :

La figure 1.8 représente le réseau réciproque de la structure tétragonal centrée avec la première zone de Brillouin (1BZ), les points et les directions de haute symétrie (Γ , Z, X) et (Δ , Σ), respectivement.

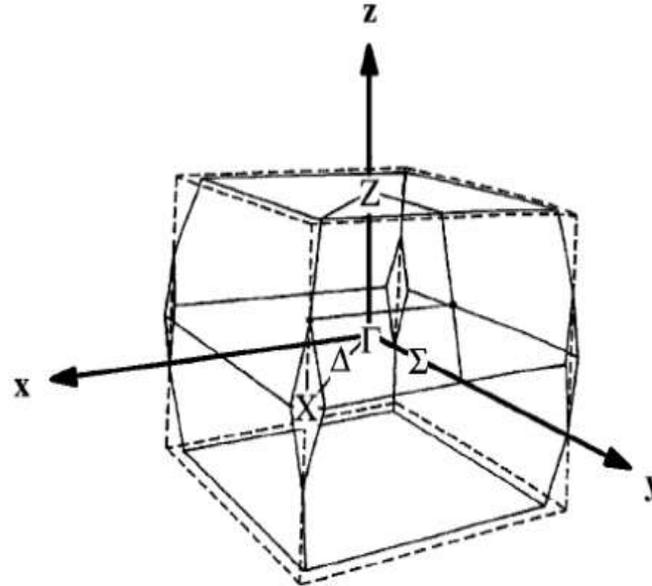


Figure 1. 8: première zone de Brillouin (1BZ) du réseau tétragonal centré. [21]

1.3.2.2. La structure de bandes d'énergie :

La figure 1.9 représente la structure de bandes d'énergie du composé CaWO_4 [19], le diagramme de bandes d'énergie montre que c'est un matériau à gap direct car le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point Γ .

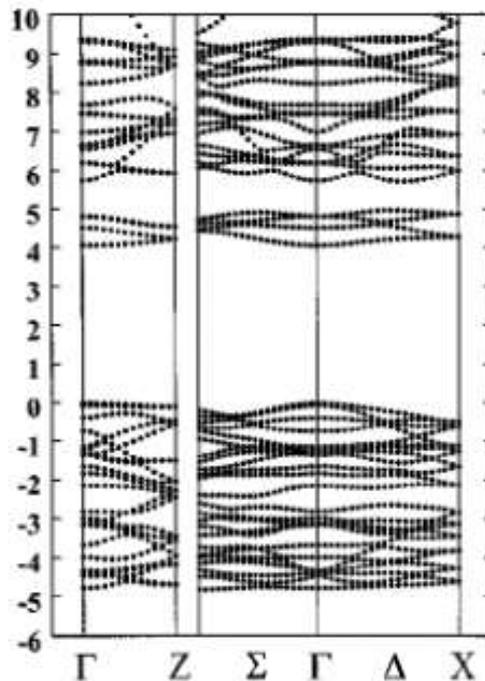


Figure 1. 9: structure de bande d'énergie de CaWO_4 [21]

Dans le tableau 1.1, nous avons regroupé les différentes valeurs de l'énergie de gap obtenues de la littérature pour les tungstates du type Scheelite.

Tableau 1. 1: l'énergie de gap pour différent tungstates [22]

La structure	Energie de gap(eV)
BaWO ₄	5.26
SrWO ₄	5.08
CdWO ₄	4.15
ZnWO ₄	3.9_4.4
PbWO ₄	3.8_4.2
CuWO ₄	2.3

Nous constatons que les valeurs de gap varient entre 2.3eV pour le CuWO₄ jusqu'au 5.26eV pour le BaWO₄.

1.3.3. Les propriétés vibrationnelles de CaWO₄ :

La théorie des groupes montre que Crystal de CaWO₄ présente 26 modes de vibration Raman et IR [24]. La représentation irréductible au centre de la IFBZ est donnée par l'équation suivante : Γ (Raman + IR) = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u [25], où les modes actifs Raman sont : A_g, B_g et E_g. U et g ; indique la parité sous inversion dans le Crystal CaWO₄ avec un centre de symétrie. Les modes A et B sont non dégénérés tandis que le mode E est doublement dégénéré. Les modes 4A_u et 4E_u correspond aux IR modes, le mode B_u est un mode silencieux. Reste un mode A_u et un mode E_u représentent des modes acoustiques d'où la fréquence correspondante est égale à zéro. D'après la littérature [24], l'analyse du spectre Raman du tungstate de calcium mesuré est compliquée.

Les modes de vibration expérimentaux Raman et IR actifs ainsi que leurs fréquences correspondantes du tungstate de calcium (CaWO₄) obtenus par différents travaux de recherche [23], [24] sont représentés dans le tableau 1.2.

Tableau 1. 2: modes de vibration Raman et IR pour CaWO₄

Le matériau	Les modes de vibration Raman		Les modes de vibration IR	
	Fréquences (cm ⁻¹)	Symétrie	Fréquences (cm ⁻¹)	Symétrie
CaWO ₄	86	B _g	143	Eu
	118	E _g	180	Au
	180		202	Eu
	196	E _g	237	Au
	210	A _g	309	Au
	281	E _g	435	Au
	334	A _g	778	Au
	403	B _g	793	Eu
	792	E _g		
	838	B _g		
	922	A _g		

- Il est noté que la ligne faible située à 180cm⁻¹ est due, peut-être, à une diffusion Raman interdite par le phonon de symétrie B_g et E_g.
- Ils ont montré que certaines fréquences IR actives interdites se trouvent proches de certaines fréquences Raman. Ceci est justifier par le fait que les quatre voisin {O(2), O(3), O(4), O(5)} O autour d'un ion W forment un tétraèdre relativement régulier, et la distance interatomique W_O (1.788 Å) est nettement inférieure aux distances Ca_O (2.438 ,3.868 Å)

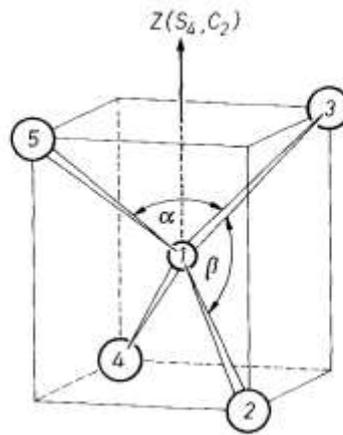
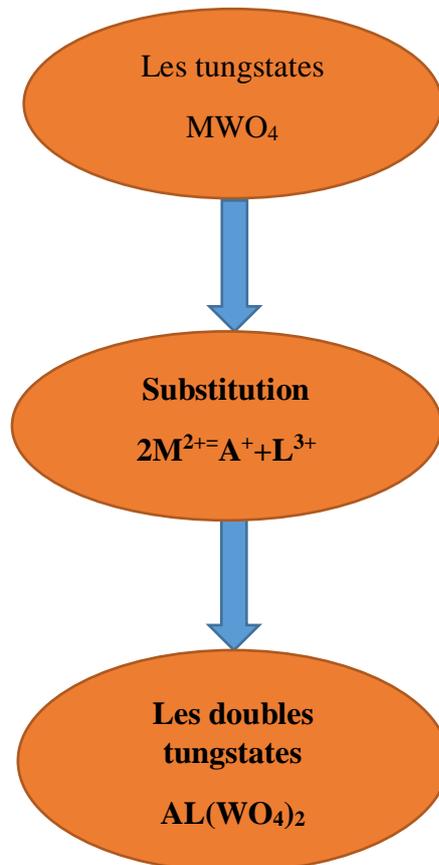


Figure 1.10: représentation schématique de l'ion WO_4^{2-} de symétrie S_4 [25]

1.4 Les doubles tungstates de type Scheelite :

Ce sont les composés issus de la structure MWO_4 , où le cation M^{2+} a été remplacé par deux ions (un alcalin L^+ et un cation trivalent L^{3+}) sont connus sous le nom de matériaux à double tungstates ou matériaux binaires de type $AL(WO_4)_2$. Ceci est résumé dans le schéma ci-contre. [26]



Plusieurs combinaisons possibles, selon les éléments A et L mènent à l'obtention de plusieurs composés double tungstates. Parmi les composés obtenus on trouve : $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, ... etc. dans le tableau 1.3, nous avons présenté les paramètres géométriques de ces composés.

Tableau 1. 3: Données cristallographiques affinées des exemples d' $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$ étudiés dans la littérature [27]

Composés	Groupe spatial	Paramètres de maille affinés			Beta
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$	Structure quadratique <i>I4₁/a</i> (88)	5,196 8	5,196 8	11,251 2	90
$\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$		5,323 7	5,323 7	11,535 8	90
$\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$		5,167 5	5,167 5	11,188 6	90
$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$		5,206 7	5,206 7	11,281 4	90
$\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$		5,246 8	5,246 8	11,381 9	90
$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$		5,359 5	5,359 5	11,664 8	90
$\text{KLa}(\text{WO}_4)_2$		5,445	5,445	12,141 4	90

1.5. Le double tungstate de lithium $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ non dopé :

a- Propriétés structurales :

Le composé $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ appartient à la famille de doubles tungstates de type scheelite, se cristallise dans une structure tétragonal de groupe d'espace *I4₁/a* avec les paramètres de maille $a=b=5.20 \text{ \AA}$ et $c=11.27 \text{ \AA}$. [28]. Les coordonnées de la base atomique sont regroupées dans le tableau 1.4. Les coordonnées sont représentées en fraction. La figure 1.11 représente la cellule élémentaire conventionnelle.

Tableau 1. 4: coordonnées de la base atomique dans la structure cristalline de double tungstate.

	X	Y	Z
Atome Li	0.000	0.25	0.625
Atome Gd	0.000	0.25	0.625
Atome W	0.000	0.25	0.125
Atome O	0.1507	0.0086	0.2106

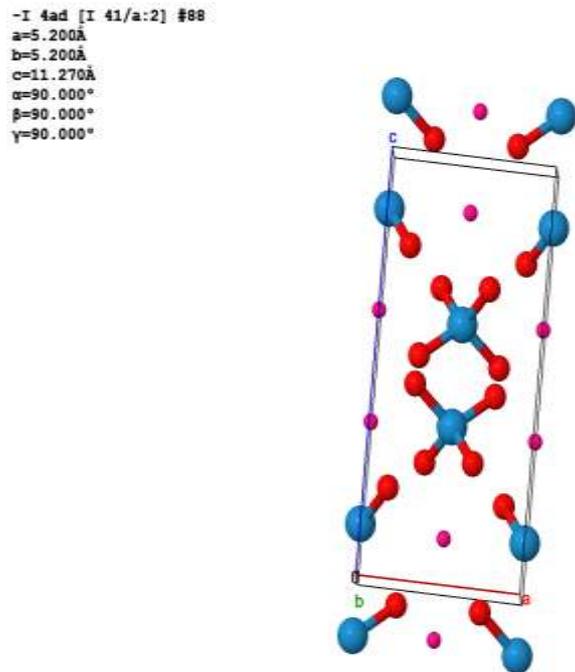


Figure 1. 21: la structure cristalline de $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$, les cercles en rouge, bleue et rose représentent, respectivement, O, W et (Li, Gd) [28]

L'atome W est entouré par quatre oxygènes formant donc un site tétraédrique (figure 1.12). L'optimisation de cette structure montre que la distance interatomique n'est pas équivalente, d'où le tétraèdre n'est pas régulier.

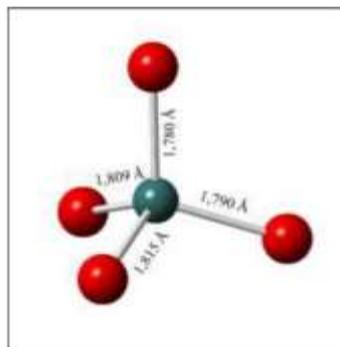


Figure 1. 32: structure optimisée pour l'ion WO_4 [29]

b- Propriété électronique :

Les doubles tungstates de type scheelite sont des semi-conducteurs à large gap. LiGd (WO₄)₂ se caractérise par une valeur d'énergie de gap égal à 3.225 eV. [30]

c- Propriété vibrationnelle :

Vue son intérêt dans le domaine de la luminescence et les Lasers, beaucoup de travaux de recherches ont été réalisés et présentés afin de développer ce type de matériaux et ses applications.

Dans le tableau 1.5

Tableau 1. 5: Valeurs de fréquences de vibration ν₁ (stretching symétrique des groupements (WO₄)₂) de composés de doubles tungstates, issues de la littérature [31]

Composé	Fréquence (cm ⁻¹)	Composé	Fréquence (cm ⁻¹)
Al ₂ (WO ₄) ₃	1049	NaGd(WO ₄) ₂	916
NaAl(WO ₄) ₂	955	KGd(WO ₄) ₂	902
In ₂ (WO ₄) ₃	1025	RbGd(WO ₄) ₂	901
LiIn(WO ₄) ₂	918	LiBi(WO ₄) ₂	891
RbIn(WO ₄) ₂	939	NaBi(WO ₄) ₂	876
LiLu(WO ₄) ₂	916	KBi(WO ₄) ₂	916
LiY(WO ₄) ₂	914	RbBi(WO ₄) ₂	792
NaY(WO ₄) ₂	918	Sc ₂ (WO ₄) ₃	918
KY(WO ₄) ₂	905	KSc(WO ₄) ₂	1009
Gd ₂ (WO ₄) ₃	932	RbSc(WO ₄) ₂	808
LiGd(WO ₄) ₂	912	Yb ₂ (WO ₄) ₃	995

1.6. Les techniques d'élaboration :

Plusieurs techniques d'élaboration sont utilisées afin d'élaborer ce type de matériaux parmi ces techniques on trouve : Czochralski, La réaction à l'état solide, ...etc.

a- La méthode de μ- pulling down (fibre) :

La technique "micro-Pulling-Down" est utilisée dans les laboratoires de recherche, notamment pour le développement de nouveaux matériaux. La technique micro-PD permet de dessiner des fibres et des cristaux avec des formes préparées de section bien définie (circulaire, carrée, plaques, etc.) de 300 μm à 1 mm de diamètre et des longueurs allant jusqu'à un mètre. [32]

b- La réaction à l'état solide :

Une méthode de synthèse typique pour obtenir un matériau polycristallin à partir des produits chimiques solides est la réaction à l'état solide. Une température très élevée est souvent utilisée pour initier la réaction. Les caractéristiques chimiques et morphologiques des réactifs, telles que la réactivité, l'aire de surface changent avec la réaction de l'état solide [33]

c-La méthode de Czochralski :

La technique de Czochralski consiste à cristalliser à la surface d'un bain fondu pour produire des monocristaux. Elle est utilisée en optoélectronique et en électronique avec des minéraux comme le quartz, la silice, le germanium et l'arséniure de galium (AsGa). Jan Czochralski a réalisé la première expérience visant à retirer un monocristal d'un liquide fondu en 1916. Le tirage de Czochralski est la méthode la plus utilisée de nos jours pour produire de nombreux monocristaux. [34]

1.7. Dopage des matériaux double tungstates :

Actuellement, ces matériaux ont suscité un intérêt spécial par les chercheurs que ce soit théoriquement ou bien expérimentalement, vue l'intérêt qui présente ce type de matériaux dans le domaine de Laser. Dans ce sens, et après une petite recherche bibliographique, nous avons constaté que les chercheurs ont un but d'améliorer les propriétés physiques de ces matériaux par le dopage aux éléments de terres rare spécialement. Le choix de ce type d'ion est justifié par le fait que ces ions sont fluorescents et émettent des rayonnements importants. De ce fait, on va présenter dans ce qui suit, un petit rappel sur les ions terres rares et quelques caractéristiques.

1.8. Spectroscopie des ions terres rares :

L'Union internationale de chimie pure et appliquée a classé les terres rares comme des éléments chimiques uniques dans le tableau périodique (IUPAC) [35]. Les ions de terres rares possèdent la configuration électronique suivante : $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$, où [Xe] est la configuration électronique du Xénon et n est le nombre d'électrons dans la couche électronique 4f, n allant de 0 (lanthane) jusqu'à 14 (lutécium) [36]. Les transitions entre les niveaux électroniques intraconfigurationnelles ($4f^n \rightarrow 4f^4$) et ($4f^{n-1} 5d^1 \rightarrow 4f^n$) sont les responsables sur la luminescence. Les ions TR sont employés dans les amplificateurs optiques et les lasers en particulier et sont utilisés dans la production d'aimants permanents (Nd, Pr et Dy) et dans autres

applications [37]. Dans le tableau 1.6., nous avons regroupé les différents éléments de terres rares ainsi que leur configuration électronique correspondante et le rayon ionique.

Tableau 1. 6: Représente la configuration électronique des atomes et des ions terres rares [38]

L'ion terre rare Ln	Nom	Configuration électronique de l'atome	Configuration électronique des ions	Rayon ionique (Å)
⁵⁷ La	Lanthane	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	1.061
⁵⁸ Ce	Cérium	[Xe] 4f ² 5d ⁰ 5s ²	[Xe] 4f ¹	1.034
⁵⁹ Pr	Praséodyme	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ²	1.013
⁶⁰ Nd	Néodyme	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ³	1.995
⁶¹ Pm	Prométhéum	[Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	0.979
⁶² Sm	Samarium	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	0.964
⁶³ Eu	Europium	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	0.950
⁶⁴ Gd	Gadolinium	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	0.938
⁶⁵ Tb	Terbium	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	0.923
⁶⁶ Dy	Dysprosium	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	0.908
⁶⁷ Ho	Holmium	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	0.894
⁶⁸ Er	Erbium	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	0.881
⁶⁹ Tm	Thulium	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	0.869
⁷⁰ Yb	Ytterbium	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	0.858
⁷¹ Lu	Lutécium	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	0.848

1.8.1. Structure des niveaux d'énergie :

En résolvant la partie électronique de l'équation de Schrödinger ($H\psi = E\psi$) dans l'approximation du champ central, on peut calculer l'emplacement des niveaux d'énergie des ions terres rares. On peut ajouter dans l'équation de Schrödinger stationnaire des hamiltoniens qui représentent la partie perturbation afin d'améliorer les résultats de calcul de la structure comme : l'hamiltonien d'interaction Spin-Orbite, Spin-Spin, ...etc. La fonction d'onde de l'électron peut alors être reconstruite en traitant chacun de ces hamiltoniens comme une perturbation du potentiel à symétrie sphérique, d'où l'hamiltonien peut être décomposé en quatre termes :

$$H = H_{\text{conf}} + H_{\text{el}} + H_{\text{s-o}} + H_{\text{CF}}$$

Avec :

H_{conf} : hamiltonien non perturbé (ordre 0) qui représente la somme des énergies cinétique et potentielle des électrons.

H_{el} : l'interaction coulombienne électron-électron

$H_{\text{s-o}}$: l'interaction spin-orbite

H_{CF} : le champ cristallin

Plusieurs méthodes théoriques sont utilisées afin de résoudre ce type d'équations. Un exemple de résultats obtenus est représenté dans la figure 1.13. Où, nous remarquons clairement l'influence des hamiltoniens dans la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire. Un éclatement des niveaux énergétique est effectué a deux reprises d'où une première et deuxième levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'OA 4f.

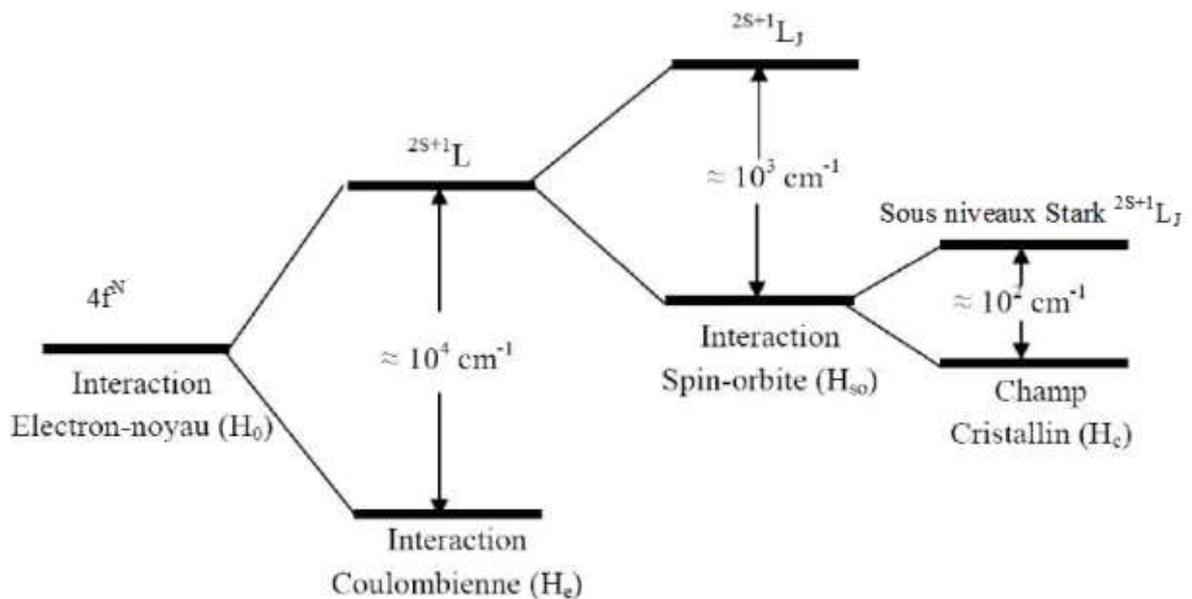


Figure 1. 43: diagramme énergétique de principales participations des hamiltoniens dans l'éclatement des niveaux énergétiques de l'OA de la configuration $4f^n$ de l'ion TR^{3+} [39]

Entre les niveaux électroniques ils existent Des transitions dipolaires électriques et magnétiques, les transitions dipolaires magnétiques sont plus faibles que les transitions dipolaires électriques.

1.9. Le double tungstate de lithium LiGd (WO₄)₂ dopé terre rare :

1.9.1. LiGd (WO₄)₂ dopé Er³⁺ :

Les composés de tungstates doubles ont suscité beaucoup d'attention, en raison de leur grande section transversale d'absorption et de leurs émissions lumineuses dans le domaine visible [28] Dans cette étude LiGd (WO₄)₂ : Er³⁺ ont été générés par réaction à l'état solide et caractérisés par diffraction des rayons X, diffusion Raman et analyse de photoluminescence.

Il a été mentionné que la concentration en Er³⁺ a un effet important sur les propriétés structurales et optiques [40] pour les phosphores émetteurs de lumière, où l'ion Er³⁺ peut fournir de fortes émissions lumineuses autour de 540 nm. Tel que dans cet article, le but des chercheurs est d'obtenir un bon laser.

Comme il a été présenté auparavant, L'erbium a le numéro atomique 68. L'ion Er³⁺ a la structure [Xe] 4f¹¹, qui est trivalente.

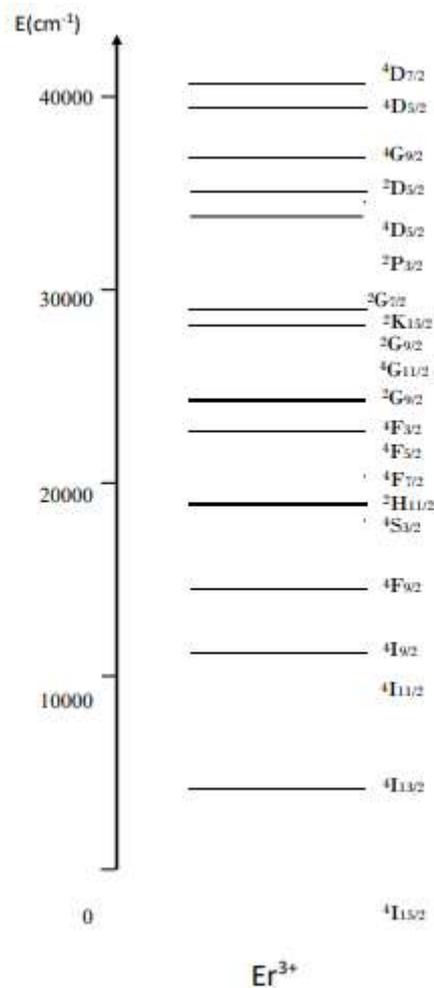


Figure 1. 54: Diagramme d'énergie de l'ion Er³⁺ [41]

Photoluminescence et l'analyse par micro Raman :

L'ion erbium (Er³⁺) est un élément activateur qui donne deux groupes d'émission vert sous l'effet d'un rayonnement UV (377nm), la première pour la transition ²H_{11/2}(état excité) → ⁴I_{15/2} (état fondamentale) qui est situé dans la gamme [515nm-535 nm] et la deuxième transition ⁴S_{3/2} (état excité) → ⁴I_{15/2}(état fondamentale) qui correspond à la gamme [535nm-560nm]. [42]

Les interactions élastiques entre les atomes de la structure sont détectées par spectroscopie Raman. Chaque pic représente un mode de vibration partagé par deux atomes de la structure. Nous pouvons découvrir des défauts intrinsèques en calibrant et en étudiant ces pics.

Cette analyse de Diffusion Raman dans la matrice LGW : Er³⁺ présente un spectre des phonons figure 1.15, et les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

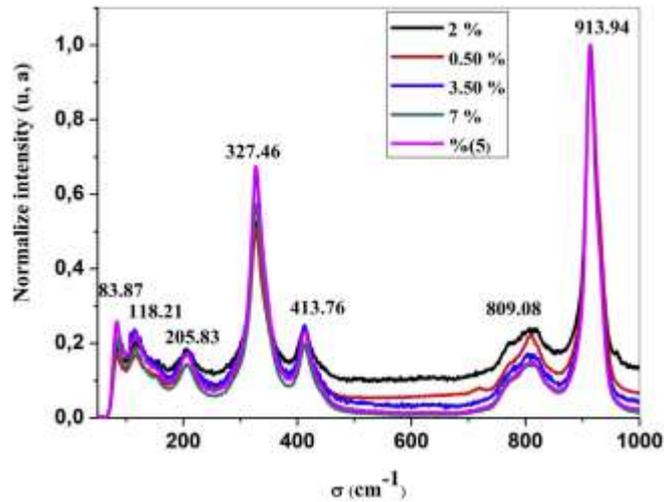


Figure 1.65: spectre Raman pour LiGd (WO₄)₂ dopé Er³⁺ [40]

Tableau 1. 7: modes de vibrations Raman de LiGd (WO₄)₂[40]

Le matériau	Les fréquences (nm)	Les modes de vibrations
	931.94	Stretching ν_s
	808.08	Stretching ν_{as}
	413.76	δ_{as}
	327.46	δ_s

LiGd (WO ₄) ₂	205.83	Modes de translation T (Li ⁺) et L (WO ₄ ⁻²)
	118.21	Modes de translation T (Gd ³⁺) et T (WO ₄ ⁻²)
	83.87	Acoustique-optique mode

1.9.2. LiGd (WO₄)₂ dopé Yb³⁺ :

L'ion Ytterbium a été défini par un numéro atomique $Z=70$ et une configuration électronique [Xe] 4f¹³. Yb³⁺ est un ion lumineux qui présente une luminescence dans l'infrarouge [13]. Si cet ion est ajouté en quantité importante à une matrice comme LiGd (WO₄)₂, il peut servir à la fois de membre de la matrice cristalline non linéaire et d'ion actif dans cette même matrice [43] En raison de son schéma de niveaux d'énergie de base (figure 1.16), qui ne comporte que deux niveaux, Yb³⁺ présente plusieurs avantages par rapport à Nd³⁺. Cela élimine la nécessité d'une up-conversion. À température ambiante, les lasers Yb³⁺ sont des systèmes quasi à trois niveaux Dans la gamme spectrale du proche infrarouge (1030 nm), qui correspond à peu près à la longueur d'onde d'émission du Nd³⁺, l'Yb³⁺ est l'ion le plus prometteur qui puisse être utilisé dans un laser non -Nd³⁺ .

Dans la matrice LiGd (WO₄)₂ l'ion Yb³⁺ occupe les mêmes sites de Gd³⁺ parce que L'ytterbium ayant un rayon ionique similaire à celui du gadolinium (0,868 Å pour Yb³⁺ et 1,0010 Å pour Gd³⁺) [44]

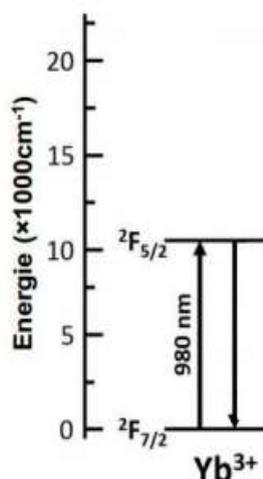


Figure 1. 76: Digramme énergétique de l'ion libre Yb³⁺ [45]

CHAPITRE 2 :
APPROCHES THEORIQUES

1. Introduction :

À l'heure actuelle, les calculs ab-initio constituent un outil essentiel pour les chercheurs, qui peuvent ainsi mener à bien des études dans divers secteurs en peu de temps et à un coût raisonnable. Plusieurs codes de calculs ont été proposés, tels que : Crystal, Wien2k, VASP...ets. Pour résoudre l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ avec un certain nombre d'approximations.

Dans ce chapitre, nous citerons et définirons les principales méthodes ab initio, telles que la méthode de Hartree-Fock(HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui consistent à prendre en compte toutes les interactions présentes dans un système a étudié, ainsi que les approches et formalismes mathématiques utilisés pour calculer les fréquences et les intensités des modes de vibrations afin de déterminer les modes des vibrations IR et Raman [47]. Cette étude a été réalisée à l'aide du programme CRYSTAL17 [46].

2. L'approximation de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique :

L'équation de Schrödinger, qui implique tous les atomes du réseau, est utilisée pour déterminer la structure tridimensionnelle de la bande d'énergie d'un semi-conducteur. Dans le cadre de la théorie quantique, c'était en 1926 que le scientifique Erwin Schrödinger a conçu une équation différentielle connue aujourd'hui sous le nom de l'équation de Schrödinger, qui est énoncée dans sa version stationnaire non relativiste telle que [48] :

$$\hat{H} \Psi_n(r_0) = E_n \Psi_n(r_0) \quad (2.1)$$

Avec :

$\Psi_n(r_0)$: la fonction d'onde associée au niveau énergétique E_n et « n » un nombre entier qui introduit la quantification de l'énergie d'un système

\hat{H} : L'opérateur Hamiltonien du système.

2.1. L'approximation de Hartree-Fock moléculaire :

En 1927, Douglas Hartree a proposé la première approche théorique permettant de calculer des fonctions d'onde poly-électroniques approximatives sous un produit de fonctions d'onde mono-électroniques. [50]

Au lieu de calculer une équation complexe avec (N_e) électrons, Douglas Hartree a suggéré en 1928 de résoudre un système d'équations électroniques indépendantes dans un potentiel généré l'interaction de l'électron étudié avec tous les autres électrons (nuage électronique).

Par conséquent, la fonction d'onde totale est réécrite comme suit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \Psi_1(\vec{r}_1) * \dots * \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (2.2)$$

Selon l'approximation de Hartree, l'équation de Schrödinger est donnée par :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,A}^{N_n} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{j \neq i} \int d^3 r_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi_i(r_i) = \Psi_i \varepsilon_i \quad (2.3)$$

C'est alors l'approche du champ auto-cohérent qui a été conçue. En suggérant la décomposition de la fonction d'onde en un produit de fonctions mono-électroniques.

En 1930, Vladimir Fock a introduit le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde, selon le principe d'exclusion de Pauli où deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique au même moment. Ceci est réalisable en exprimons la fonction d'onde polyélectronique par le déterminant de Slater composé de fonctions d'ondes nanoélectronique [49,51] :

$$\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1) \quad (2.4)$$

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \dots & \phi_{N_e}(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_{N_e}) & \dots & \phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Avec :

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$: Facteur de normalisation

Ψ : fonction d'onde totale de l'atome poly-électronique

$\Psi(r)$: fonction d'onde mono-électronique, c'est une fonction spin-orbitales définie par produit de la fonction spatiale et la fonction de spin :

$$\psi_i(r, \sigma) = \phi_i(r) * \chi(\sigma) \quad (2.6)$$

$\psi_i(r, \sigma)$: Fonction spin-orbitale

$\varphi_i(e)$: Fonction orbitale d'espace

$\chi(\sigma)$: Fonction de spin ($\sigma \equiv \alpha$ ou β)

Par l'utilisation de la condition de normalisation, $\int \varphi_i^*(r) \varphi_i^*(r) dr = \delta_{ij}$ et le principe variationnel, l'expression de l'énergie totale :

$$E = \sum_{i=1}^n H_i^{coeur} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.7)$$

Où H_i^{coeur} : représente la valeur moyenne de l'énergie potentielle et cinétique de l'électron dans le champ des noyaux

$$H_i^{coeur} = \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} \right] \psi_i(r) dr \quad (2.8)$$

➤ J_{ij} : les intégrales coulombiennes

$$J_{ij} = \iint (\varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2)) dr_1 dr_2 \quad (2.9)$$

➤ K_{ij} : les intégrales d'échanges

$$K_{ij} = \iint (\varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(r_1) \varphi_i(r_2)) dr_1 dr_2 \quad (2.10)$$

L'inconvénient de l'approximation de Hartree Fock qui a permis la résolution de l'équation de Schrödinger poly électronique, elle n'a pas pris en considération les termes de corrélation.

- Le Hamiltonien d'un système moléculaire à N atomes et n électrons est exprimé par :

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{e,N} + V_{e-e} + V_{N-N} \quad (2.11)$$

$$\hat{H} = \left[-\sum_i^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_A^{N_n} \frac{1}{2M} \nabla_A^2 - \sum_i^{N_e} \sum_A^{N_n} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{A,B,A \neq B}^{N_n} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \right]$$

(2.12)

Avec :

- ❖ T_e : terme d'énergie cinétique des électrons
- ❖ T_N : terme d'énergie cinétique des noyaux
- ❖ $V_{e,N}$: terme d'interaction électron-noyau

- ❖ $V_{e,e}$: terme d'interaction électron-électron
- ❖ $V_{N,N}$: terme d'interaction noyau- noyau

2.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

Max Born et Robert Oppenheimer ont estimé que le mouvement des noyaux est sensiblement plus lent que celui des électrons en raison de la grande différence de masse. Par conséquent, l'énergie cinétique des électrons est plus importante que celle des noyaux, d'où le mouvement des électrons peut être considéré comme indépendant du mouvement des noyaux.

Donc on peut exprimer la fonction d'onde totale comme suit :

$$\Psi(r_i, R_A) = \Psi_N(R_A) \Psi_e(r_i, R_A) \tag{2.13}$$

Avec :

Ψ_N : fonction d'onde des noyaux

Ψ_e : fonction d'onde des électrons

Par conséquence, l'équation d Schrödinger été séparés en deux équations indépendantes suivantes :

• $H_e \Psi_e(r_i, R_A) = E_e \Psi_e(r_i, R_A)$ ➡ Equation électronique **(2.14)**

❖ $H_N \Psi_N(R_A) = E_N \Psi_N(R_A)$ ➡ Equation nucléaire **(2.15)**

➤ r_i et R_A coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement

Pour déterminer les propriétés électroniques, on s'intéresse à la résolution de la partie électronique. Tandis que, le calcul des propriétés vibrationnelles nécessite la résolution de la partie nucléaire.

La fonction d'onde moléculaire en respectant le principe de Pauli est exprimée à l'aide de l'approximation LCAO-Roothane par :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} \varphi_{\mu} \tag{2.16}$$

* l'énergie totale moléculaire est donnée donc par :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^M \sum_{\nu}^M P_{\mu\nu} (h_{\mu\nu}^{coeur} + F_{\mu\nu}) + V_{N,N} \tag{2.17}$$

Avec :

- ❖ $P_{\mu\nu}$: Les éléments de la matrice densité de charge
- ❖ $h_{\mu\nu}^{coeur}$: Les éléments de la matrice de l'hamiltonien de cœur
- ❖ $V_{N,N}$: terme d'interaction noyau- noyau

2.2. L'approximation HF périodique :

2.2.1. Théorème de Bloch :

D'après la méthode cellulaire de Wigner-Seitz, le potentiel cristallin vérifie la condition de périodicité suivante : $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$ avec \vec{R} : le vecteur du réseau direct. [52]

La fonction d'onde d'un électron sous l'effet d'un potentiel périodique est donnée par la fonction de Bloch :

$$\Psi_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r})e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \quad (2.18)$$

Avec :

$$U_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.19)$$

\vec{K} : Vecteur d'onde

i : indice de bande

\vec{R} : Vecteur du réseau direct

On exprime la fonction d'onde orbitale cristalline est exprimée sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions de Bloch. [56]

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G G_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.20)$$

Tandis que les fonctions de Bloch sont exprimées comme une combinaison linéaire en fonction des orbitales atomiques χ_μ , comme le montre l'équation suivante :

$$\Psi_{OC}(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^m a_{i\mu} \chi_\mu(\vec{r} - \vec{S}_\mu - \vec{g}) \quad (2.21)$$

Avec :

- $a_{i\mu}$: les coefficients de développement de LCAO
- \vec{r} : vecteur position d'électron i par rapport au centre de la molécule

- \vec{S}_μ : vecteur position de l'atome A de la cellule primitive p du vecteur position g
- $\vec{g} : \vec{g} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ Vecteur de translation dans le réseau direct

Le schéma de la figure 2.1, représente le principe de base pour la périodicité du réseau cristallin.

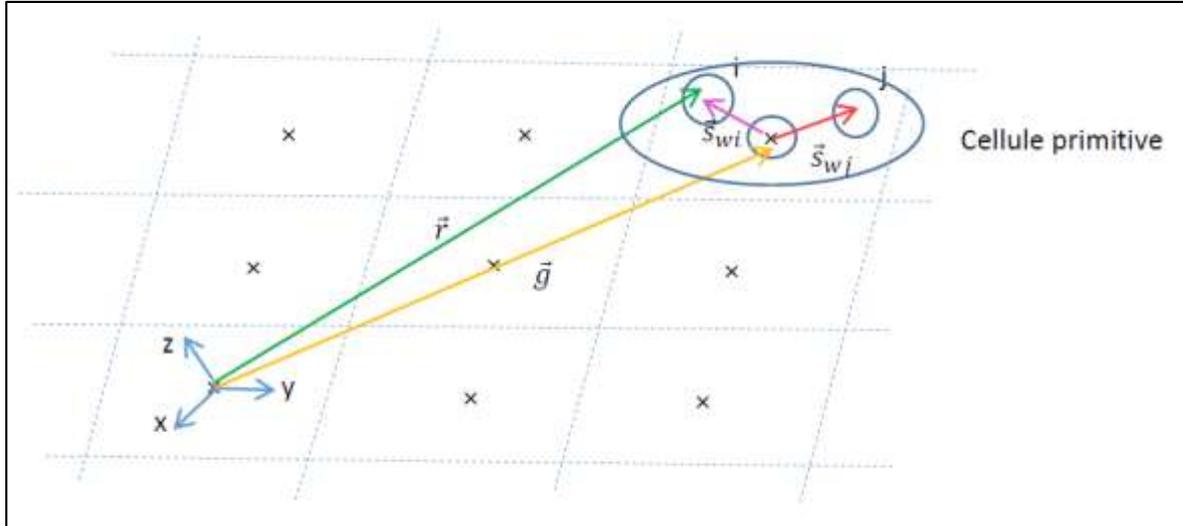


Figure 2. 1: Schéma représentatif du principe de la symétrie translatrice et du théorème de Bloch.

L'équation séculaire de Hartree-Fock dans le réseau réciproque est donnée par :

$$F(\vec{K}) \cdot A(\vec{K}) = S(\vec{K}) \cdot A(\vec{K}) \cdot E(\vec{k}) \quad (2.22)$$

Avec :

- $F(\vec{K})$: Matrice de Fock

$$F(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} F_{\vec{g}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \quad (2.23)$$

- ❖ Les éléments de la matrice de Fock :

$$F_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} F_{\mu\nu}(\vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \quad (2.24)$$

Avec :

$F_{\mu\nu}(\vec{k}), F_{\mu\nu}(\vec{g})$: Les éléments de la matrice de Fock dans RR et RD, respectivement

- $S(\vec{k})$: Matrice de recouvrement entre les orbitales atomiques

$$S_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{g}} S_{\mu\nu}(\vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \quad (2.25)$$

Avec :

$S_{\mu\nu}(\vec{k}), S_{\mu\nu}(\vec{g})$: Les éléments de la matrice de recouvrement entre les orbitales atomiques du RR et RD, respectivement.

- $A(\vec{k})$: Matrice des éléments de développement des orbitales cristallines dans la base des fonctions de Bloch
- $E(\vec{k})$: Matrice d'énergie diagonale
- $\vec{k} = m_1\vec{a}_1^* + m_2\vec{a}_2^* + m_3\vec{a}_3^*$ représente le vecteur du RR.

Donc les fonctions d'onde (OC) sont données par l'expression :

$$\Psi_{OC}(\vec{k}_l, \vec{r}_l) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mu} \sum_g a_{i\mu}(\vec{k}_l) \chi_{\mu}(\vec{r} - \vec{S}_{\mu} - \vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}} \quad (2.26)$$

2.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

Hohenberg, Kohn et Sham sont les premiers fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique qui a passée par deux importantes étapes :

En 1964 et 1965, Hohenberg et Kohn, présentés sur la base des résultats de Thomas-Fermi et Wigner, l'idée de présenter les grandeurs obtenues dans l'approximation de HF par la densité électronique. [54]

Cette théorie est devenue une méthode incontournable pour étudier les propriétés des matériaux, elle présente l'avantage de prendre en compte une partie de la corrélation électronique dans le formalisme mono-déterminant.

2.3.1. Théorème 01 de Hohenberg-Kohn :

Un système physique dans l'état fondamental sous l'effet d'un potentiel externe V_{ext} est défini par une énergie $E[\rho(\vec{r})]$:

$$\text{➤ } E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.27)$$

$$\text{➤ } E[\rho(\vec{r})] = F_{HF}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.28)$$

Avec :

- ❖ $T[\rho(\vec{r})]$: représente l'énergie cinétique des électrons
- ❖ $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$: Est l'énergie potentielle composée de deux termes, le premier est l'interaction coulombienne $J[\rho(\vec{r})]$ et le deuxième terme représente l'énergie d'échange et corrélation $K[\rho(\vec{r})]$
- ❖ $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: représente l'interaction entre la densité de charge $\rho(\vec{r})$ et l'ensemble des noyaux atomique N
- ❖ $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$: la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn

Théorème02 :

Ce théorème montre que l'énergie totale minimale du système correspond à la densité précise de l'état fondamental doit vérifier la condition suivante: [58]

$$E_0 \leq E[\rho(\vec{r})] \quad (2.29)$$

2.3.2. Méthode de Kohn-Sham : [59]

Kohn et Sham ont calculé l'énergie de l'état fondamental en utilisant le principe variationnel. Ils ont combiné un système fictif (sans interaction) de n électrons avec un système non fictif (en interaction), ce système se déplace sous l'effet d'un potentiel effectif V_{eff} à condition que la densité de charge totale reste $\rho(\vec{r})$.

$$\rho_0 = \rho_r = \sum_{i=1}^{2n} |\psi_i^{KS}(1)|^2 \quad (2.30)$$

ρ_r : La densité électronique d'un système de référence fictive d'électrons non interactifs

ρ_0 : La densité électronique d'un système réel à l'état fondamental

Par conséquent, les équations de Kohn-Sham sont exprimées comme suit :

$$\hat{h}^{KS} \psi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS} \quad (2.31)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A \rho(r)}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{XC}(1) \right] \psi_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS} \quad (2.32)$$

Avec :

- ε_i^{KS} : les niveaux d'énergie de Kohn-Sham
- $v_{XC}(1)$: le potentiel d'échange-corrélation

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.33)$$

❖ $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$: l'énergie d'échange et corrélation

L'énergie totale de la théorie DFT est donnée par :

$$E_{\text{DFT}} = \sum_{i=1}^n \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_j \right\rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{i'=1}^N \int \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}-\vec{r}|} |\phi_i|^2 d\vec{r} + \sum_{i,j} \frac{1}{2} \iint |\phi_i(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |\phi_j(\vec{r}')|^2 d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.34)$$

En raison de l'absence d'une formule exacte pour ce potentiel d'échange-corrélation, de nombreuses approximations pour résoudre les équations KS ont été présentées, notamment : l'approximation de densité locale (LDA), les fonctionnelles hybrides (B3LYP...)

2.3.3 Approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la densité locale $\rho(\mathbf{r})$, qui suppose que la densité électronique dans un plasma électronique homogène est localement constante.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.35)$$

Cette approximation permis de faire cette étape :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.36)$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac :

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.37)$$

Le principe du LDA a été étendu pour donner le LSDA afin de tenir compte des effets de polarisation du spin :

$$E_{xc}^{LSDA}[n_\uparrow(r), n_\downarrow(r)] = \int n(r) \varepsilon_{xc}[n(r), \uparrow, n(r), \downarrow] dr \quad (2.38)$$

Avec :

↑ : Spin up des électrons

↓ : Spin down des électrons

2.3.4 Fonctionnelles Hybrides (B3LYP) :

Le nom "hybride" faisant référence à l'utilisation d'une combinaison linéaire de l'énergie d'échange exacte de Hartree-Fock et de l'énergie d'échange et de la corrélation DFT. Dans les

calculs de la DFT La fonctionnelle B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) [56]. C'est l'une des approches les plus utilisables.

Axel Becke a proposé le B3LYP en 1993, en démontrant que le changement d'une partie de l'énergie d'échange Hartree-Fock (HK) exacte améliore considérablement la précision des résultats DFT. En conséquence, une partie de l'échange est basée sur la méthode Hartree-Fock dépendante des orbitales, tandis que la corrélation est basée sur la correction Lee-Yang-Parr.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - A)E_x^{LDA} + BE_x^{Becke} + AE_x^{HF} + (1 - C)E_c^{VWN} + CE_c^{LYP} \quad (2.39)$$

Avec :

E_x^{LDA} : La fonction de la densité locale

E_c^{VWN} : La fonctionnelle de Vosko, Wilk et Nusair

E_x^{HF} : L'énergie exacte d'échange d'HF non local

E_x^{Becke} : La correction de gradient de Becke et Lee-Yang-Parr pour l'échange local

E_c^{LYP} : La correction de gradient de Becke et de Lee-Yang-Parr pour l'énergie de corrélation

A : pourcentage d'échange de Fock (A=0.20)

B : poids de la partie non local de l'échange (B=0.9)

C : poids de la corrélation non local (C=0.8)

2.3.5 Bases d'orbitales atomiques :

Le choix de base est critique car il affecte à la fois le temps de calcul et les résultats obtenus.

Les fonctions de Slater utilisée pour la représentation des fonctions solution de l'équation de Schrödinger sont exprimé sous la forme suivante :

$$STO(n, l, m) = N_n r^{n-1} Y_l^m(\theta, \phi) e^{-\epsilon r} \quad (2.40)$$

N_n : Le facteur de normalisation

n : Le nombre quantique

$Y_l^m(\theta, \phi)$: Les harmoniques sphériques

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(1+m)!}} p_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (2.41)$$

p_l^m : Polynôme de Legendre

ε : Exposant radiale de la décroissance

Ce type de fonction a été développé par Slater pour afficher les OM ou les OC, mais il rend plus difficile le calcul des intégrales biélectroniques lorsque le nombre d'atomes augmente pour cela, on utilise une combinaison des fonctions gaussiennes pour les systèmes polyélectronique Les orbitales de type gaussiennes (GTO) [57] sont données par :

$$GTO(\alpha, r) = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r} \quad (2.42)$$

N : Facteur de normalisation

l, m, n : Pour classer ces fonctions de bases en différentes symétrie

❖ Les bases ECP (Effective Core Pseudo-potentials) :

Le concept de pseudo-potentiel consiste à remplacer le véritable potentiel ionique, qui est protégé par les électrons à proximité du noyau, par un potentiel effectif appelé pseudo-potentiel peu profond qui n'affecte que les électrons de valence. Le pseudo-potentiel est représenté par l'expression suivante :

$$W_{PS} = C + W_0 + SL \quad (2.43)$$

Avec :

❖ C : le terme coulombien

$$C = -\frac{Z_N}{r} \quad (2.44)$$

Z_N : La charge nucléaire effective

❖ W_0 : Le terme local

$$W_0 = \sum_{k=1}^M r^{n_k} C_k e^{-\alpha_k r^2} \quad (2.45)$$

❖ SL : Le terme semi-local :

$$SL = \sum_{l=0}^3 [\sum_{k=1}^M r^{n_{kl}} C_{kl} e^{-\alpha_{kl} r^2}] P_l \quad (2.46)$$

P_l : L'opérateur de projection liée au nombre quantique angulaire (L)

$M, n_k, \alpha_k, M_l, n_{kl}, C_{kl}$: paramètres de pseudo-potentielle

Parmi les bases d'OA qui existaient :

- ❖ Les bases de Hay and Wadt à large cœur ou à petit cœur,
- ❖ Les bases de Durand and Barthelat,
- ❖ Les bases de Stuttgart-Dresden....

2.3.6 L'analyse de population de Mulliken (PPAN) :

L'analyse de Mulliken (1955) est un examen quantitatif des résultats de l'optimisation d'un système. Cette étude fournit des informations sur la nature des liaisons entre les atomes du système, ainsi que des estimations des charges totales entre les atomes et les charges qui se chevauchent entre les OA. [58]. Où Nous nous intéressons à la charge totale, à la charge qui se chevauche et à l'état d'oxydation...etc.

La densité totale des électrons $\rho(r)$ est définie dans une base d'OA :

$$\rho(r) = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} \chi_{\mu} \chi_{\nu} \quad (2.47)$$

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

Le nombre total des électrons pour une orbitale atomique $\chi_{\mu}(\vec{r})$:

$$n = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} \int \chi_{\mu}(\vec{r}) \chi_{\nu}(\vec{r}) = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.48)$$

- $S_{\mu\nu}$: sont les éléments de la matrice de recouvrement.

$$n = \sum_{\mu}^N Q_{\mu\nu} + \sum_N \sum_{\mu>\nu}^N Q_{\mu\nu} \quad (2.49)$$

$Q_{\mu\nu}$ et $Q_{\nu\mu}$: population nettes attribuées à une fonction d'orbitale atomique χ_{μ} et deux fonctions d'orbitales atomiques χ_{μ} et χ_{ν} qui se recouvrent

La population globale q_{μ} de la fonction χ_{μ} est donné par :

$$q_{\mu} = P_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} Q_{\mu\nu} \quad (2.50)$$

On peut définir la population globale atomique d'un atome A :

$$q_A = \sum_{\mu}^A q_{\mu} \quad (2.51)$$

La charge totale de l'atome A :

$$Q_A = Z_A - q_A \quad (2.52)$$

3. Présentation du programme CRYSTAL17 :

Le code Crystal a été créé par le Groupe de Chimie Théorique de l'Université de Turin. Il permet de déterminer les caractéristiques physiques des systèmes périodiques tridimensionnels (3d), bidimensionnels (2d), unidimensionnelles (1d) et à symétrie ponctuelle (molécules, clusters et polymères).

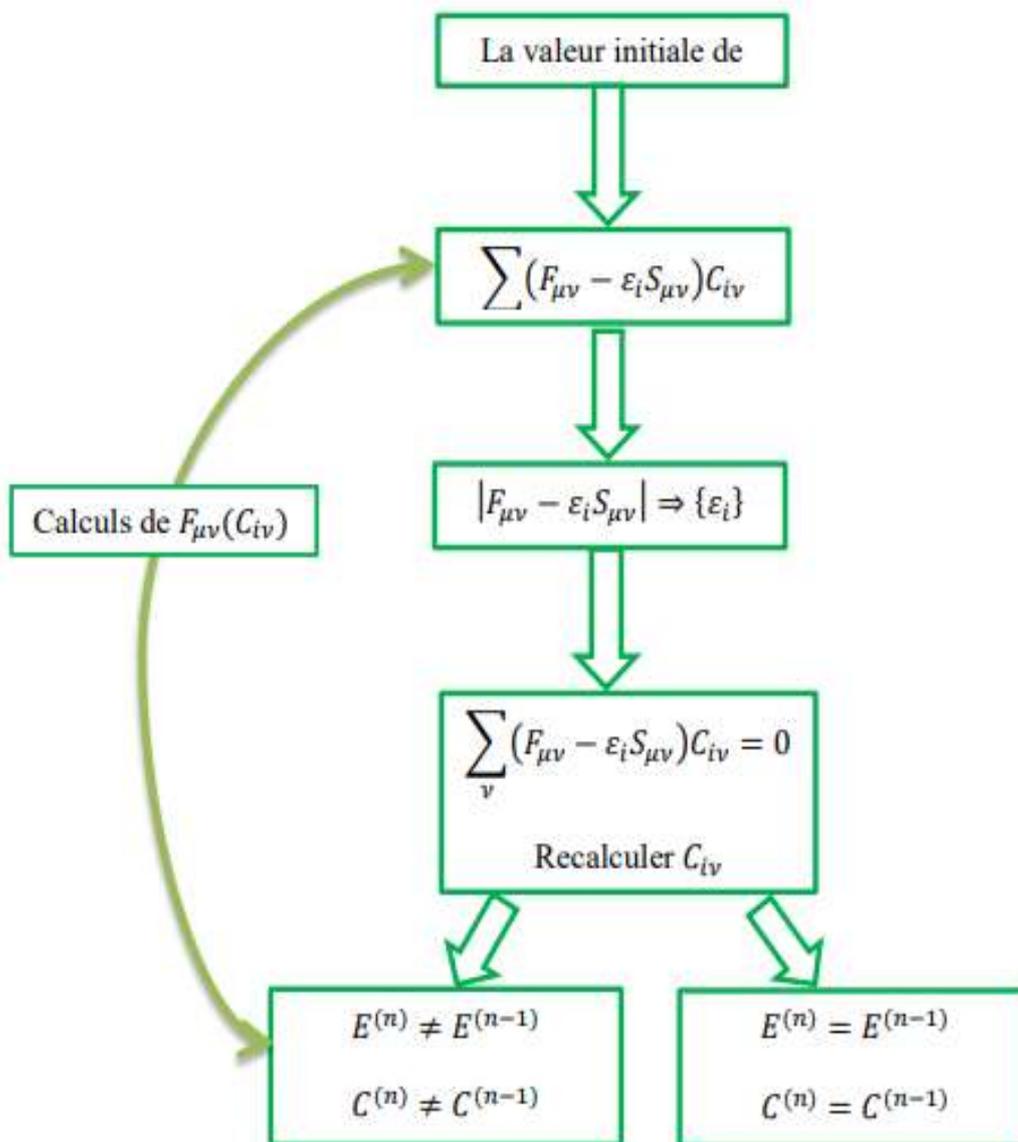


Figure 2. 2: Algorithme de la méthode SCF

CHAPITRE 3 :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction :

Le but de cette étude est de déterminer les propriétés structurales et électroniques de tungstate de type Scheelite non dopé et dopé terre rare.

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé le programme CRYSTAL17, c'est un programme de chimie quantique, développé principalement pour les calculs ab-initio des propriétés physiques des cristaux (3D), SLAB (2D), polymère (1D) et les molécules (0D) [47]. Pour la visualisation des structures, les diagrammes et les spectres nous avons utilisé les programmes de visualisation CRYSPLOT [59] et Origine16 [60].

D'abord nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre le modèle géométrique et les détails de calcul, puis nous avons présenté les propriétés structurales et électroniques de CaWO_4 non dopé et dopé Gd et $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ et $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$

3.2. Modèle géométrique et détails de calculs :

grâce au programme CRYSTAL17 qui utilise la méthode SCF-LCAO-DFT périodique avec la fonctionnelle d'échange et corrélation hybride B3LYP, Nous avons déterminé les structures optimales des matériaux suivants : CaWO_4 et $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$.

le composé tungstate de calcium CaWO_4 et double tungstate de lithium $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ se cristallisent dans la structure tétragonale de groupe de symétrie d'espace $I4_1/a$. Le choix de la phase tétragonale se justifie par la nécessité d'existence d'un minimum de symétrie afin de rassurer le déroulement du programme Crystal.

Le calcul théorique exige une recherche approfondie afin de déterminer les conditions appropriées pour le bon fonctionnement du programme CRYSTAL, dans le but d'obtenir une valeur d'énergie optimale dans un temps court, il faut faire un bon choix des paramètres géométriques de la matrice étudiée, les bases d'orbitales atomiques, le potentiel d'échange et de corrélation, les critères nécessaires pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Le mot clé OPTGEOM assure une optimisation géométrique à l'aide d'un sous programme basé sur la méthode d'HESSIAN intégré dans le programme Crystal.

Dans notre calcul, pour les différents composés étudiés nous avons pris les paramètres géométriques de la cellule élémentaire conventionnelle obtenus expérimentalement.

- Pour le composé $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$: $a=b=5.20 \text{ \AA}$ et $c=11.27 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [28]. De groupe de symétrie $I41/a$ de numéro 88 dans le tableau international de la cristallographie (Figure3.1).

-I 4ad [I 41/a:2] #88
 $a=5.200 \text{ \AA}$
 $b=5.200 \text{ \AA}$
 $c=11.270 \text{ \AA}$
 $\alpha=90.000^\circ$
 $\beta=90.000^\circ$
 $\gamma=90.000^\circ$

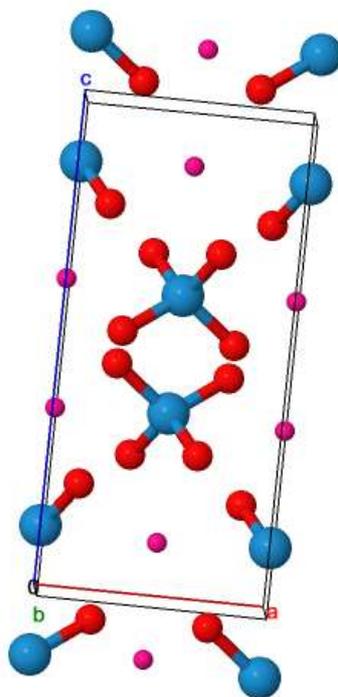


Figure 3. 1: cellule élémentaire conventionnelle de $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$, les atomes mauves, bleus, rouges représentent respectivement Li avec Gd, W, O. [28]

- Pour le composé CaWO_4 : $a=b= 5.416 \text{ \AA}$ et $c=11.951 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. De groupe de symétrie $I41/a$ de numéro 88 dans le tableau international de la cristallographie (Figure3.2).

P1 #1
a=6.799Å
b=6.799Å
c=6.799Å
α=134.237°
β=134.237°
γ=66.719°

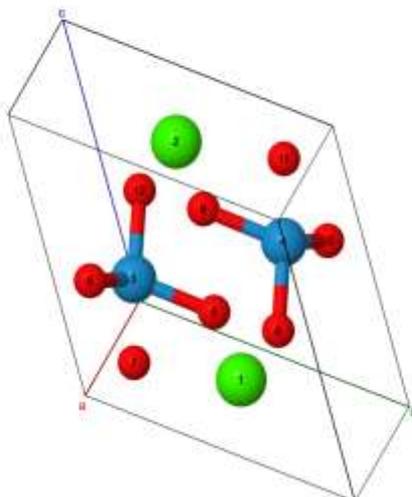


Figure 3. 2: cellule élémentaire conventionnelle de CaWO_4 , les atomes verts, rouges, bleus représentent, respectivement, Ca, O, W.

- Pour le composé $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$: $a=b= 5.416 \text{ \AA}$ et $c=11.951 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. De groupe de symétrie $I41/a$ de numéro 88 dans le tableau international de la cristallographie (Figure3.3).

P1 #1
a=5.422Å
b=5.422Å
c=11.951Å
α=90.000°
β=90.000°
γ=90.000°

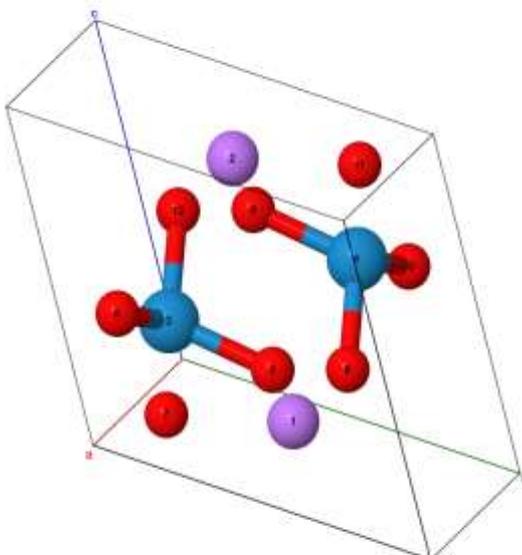


Figure 3. 3: cellule primitive de $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$, les atomes mauve, rouges, bleus représentent, respectivement : Li, O, W

- Théoriquement pour obtenir le composé $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$, nous avons utilisé la même cellule élémentaire du composé $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ et donc la même structure, et on substitué un atome Li à un atome Gd (Figure 3.4).

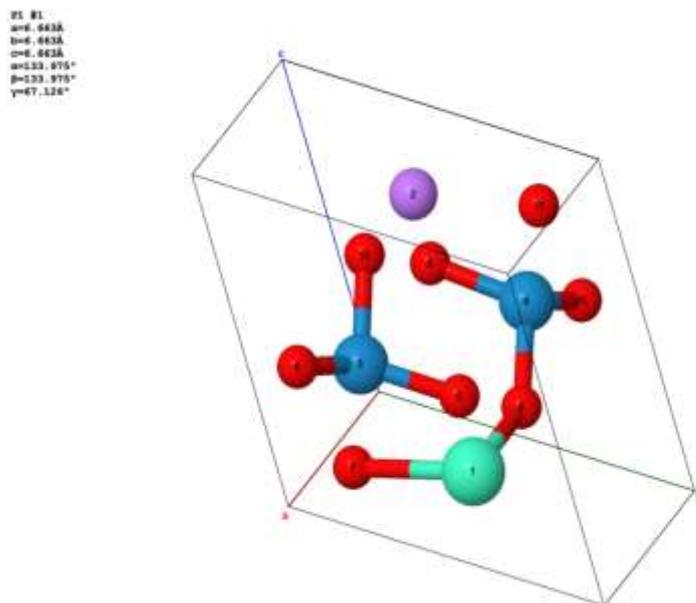


Figure 3. 4: cellule primitive de $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$. Les atomes verts, bleus, rouges et mauve représentent respectivement Gd, W, O, Li.

- Chaque structure de ces trois matériaux contiennent 12 atomes dans la cellule élémentaire répartis comme suit :
 - Pour CaWO_4 : 2 atomes de Ca (Z=20) , 2 de atome de W (Z=74) , 8 atomes de O(Z=8)
 - Pour le $\text{Li}_2(\text{WO}_4)_2$: 2 atome de Li (Z= 3) , 2 de atome de W (Z=74) , 8 atomes de O(Z=8)
 - Pour $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$: 1 atome de Li (Z=3) , 1 atome de Gd(Z=64) , 2 de atome de W (Z=74), 8 atomes de O(Z=8).

Dans un calcul ab-initio à l'aide du programme CRYSTAL17, le point le plus délicat à faire est le choix de base d'OA afin d'avoir une énergie minimale du système. Après plusieurs essais nous avons choisi les BSs correspondantes de la bibliothèque du programme CRYSTAL suivantes :

6-1G_civalleri_2003 pour l'atome de lithium (Li), W_cora_1996 pour l'atome de tungstène (W), ERD_SMALL_CORE_PP_4F_IN_VALENCE_NO_G_2017 pour l'atome de gadolinium (Gd) et la base 86-511d3G_catti_1991 pour l'atome de calcium (Ca), BARTHELAT pour l'atome d'oxygène (O).

❖ Les configurations électroniques adoptées pour chaque atome sont :

- Ca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
- Li: $1s^2 2s^1$
- W: $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^4$
- Gd: $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$
- O : $1s^2 2s^2 2p^4$

Dans notre calcul nous avons utilisé les mots clés suivants :

- OPTGEOM : mot clé qui fait une optimisation complète de la géométrie
- DFT : théorie de la fonctionnelle de densité,
- B3LYP : Fonctionnelle hybride d'échange et de corrélation de Becké à 3 paramètres Lee, Yang, Parr.
- TOLINTEG : la tolérance de calcul des intégrales mono-électronique (Jij) et bi-électronique (Kij.) Dans notre cas est donnée par : 7 7 7 7 14
- SHRINK : représente le produit d'intégration dans IFBZ
- TOLDEE : le seuil de convergence de l'énergie totale 10^8 u.a
- FMIXING : le taux de mixage entre la matrice de Fock et la matrice de Kohn et Sham 70 %.
- PPAN : l'analyse de population de Mulliken
- MAXCYCLE : le nombre maximal de cycle d'un calcul SCF

3.3. Les tungstates de type Scheelite :

3.3.1. Les propriétés structurales :

3.3.1.1. CaWO_4 non dopé :

Pour déterminer les propriétés physiques de nos matériaux, nous avons d'abord fait une optimisation de toutes les conditions de calculs choisis initialement, nous avons utilisé la super cellule (1x1x2) p de la matrice CaWO_4 en multiplions suivants la direction (oz) deux fois la cellule élémentaire primitive de CaWO_4 le nombre des atomes égale à 24 atomes, qui est caractérisé par les paramètres géométriques qui sont représenté dans le tableau 3.1.

La troisième colonne du tableau 3.1 représente un résultat obtenu par un autre travail. Nous constatons que nos résultats sont un peu surestimés.

Tableau 3. 1: paramètres géométriques optimisés de la super cellule (1x1x2) p de CaWO₄

Paramètres structuraux	Super cellule 1x1x2	Cellule conventionnelle [19]
a	.6824 (Å)	5.230(Å)
b	.6824(Å)	5.230(Å)
c	.13650(Å)	11.348(Å)
α	.134129°	90°
β	.133123°	90°
γ	66.887°	90°

La valeur optimale de l'énergie totale du composé CaWO₄ est de $-3.2376 \cdot 10^{+03}$ u.a.

La courbe d'optimisation est représentée dans la figure suivante :

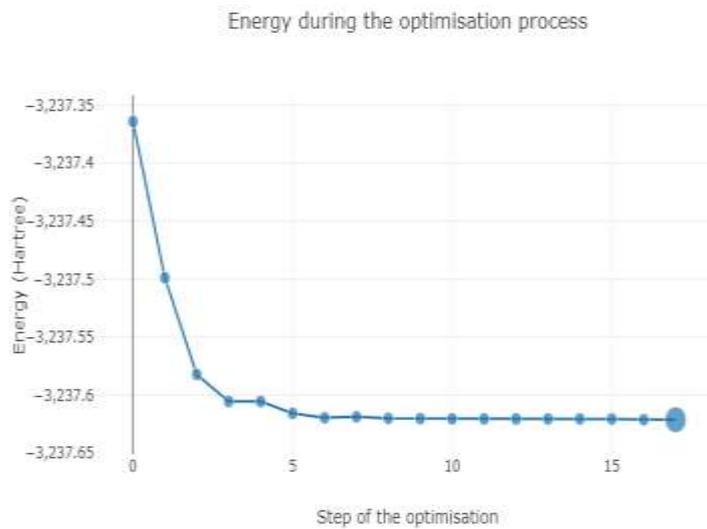


Figure 3. 5: la courbe d'optimisation pour CaWO₄ non dopé

Tableau 3. 2: les valeurs d'énergies du premier et le dernier point d'optimisation

	Le premier point D'optimisation	Le dernier D'optimisation	Les points d'optimisation
L'énergie (u.a)	$-3.2373 \cdot 10^{+03}$	$-3.2376 \cdot 10^{+03}$	17

Ces résultats nous donnent deux indications, la première que puisque la différence de valeur entre l'état initial et final est du 10^{-4} donc les conditions de calcul sont bonnes. La deuxième indication est que notre structure n'est pas reconstruite n'est relaxée.

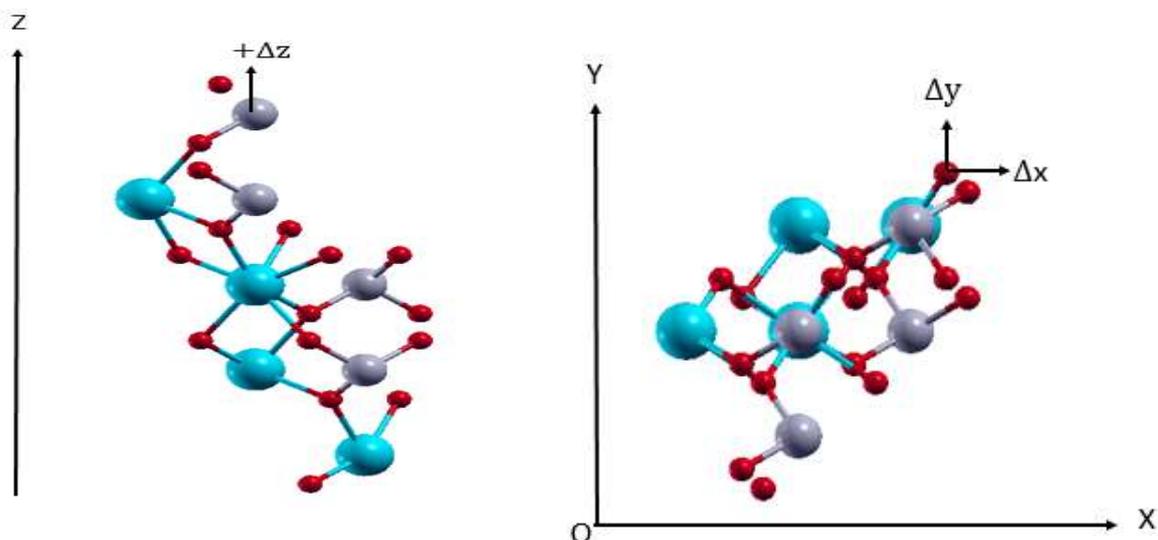


Figure 3. 6: la disposition des atomes dans la cellule du composé CaWO_4 après optimisation, afin de calculé les paramètres structuraux.

Dans le tableau 3.3 nous avons représenté les déplacements qui représentent les paramètres de la relaxation et de la reconstruction Δx , Δy , et Δz des atomes Ca, W, O dans la super cellule (1x1x2) p. pour cela nous avons choisi un repère pour calculer les déplacements par rapport à lui.

Tableau 3. 3: les déplacements Δx , Δy , Δz dans la supercellule CaWO_4 non dopé

labels	atomes	$\Delta x(\text{\AA})$	$\Delta y(\text{\AA})$	$\Delta z(\text{\AA})$
1	Ca	0.000	0.000	0.000
2	Ca	0.000	-0.0472	0.1391
3	W	-0.0483	-0.048	-0.001
4	W	-0.0485	0.0000	0.1412
5	O	-0.092	-0.0823	-0.0623
6	O	-0.0044	-0.0825	-0.0623
7	O	-0.1785	-0.0431	0.0783
8	O	0.0824	0.0432	0.0783
9	O	-0.0045	-0.1304	0.203
10	O	-0.0917	-0.0346	0.203
11	O	0.0825	-0.0051	0.0614
12	O	-0.179	-0.0907	0.0614

13	Ca	0.049	-0.001	-0.1416
14	O	-0.0824	-0.0432	0.2894
15	W	0.0000	0.0481	-0.1395
16	O	0.13	0.0917	-0.2024
17	Ca	-0.0482	-0.048	0.2824
18	O	0.0439	-0.0826	-0.0779
19	O	0.0044	0.0825	-0.062
20	O	-0.044	0.0826	-0.0779
21	W	0	0	-0.2814
22	O	0.13	0.044	-0.222
23	O	-0.044	-0.0346	-0.343
24	O	-0.13	-0.044	0.3428

Les signes (+) et (-) représentent, respectivement, les déplacements extérieurs et intérieurs des atomes par rapport aux axes de repère de la position d'équilibre.

Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, et d'après les faibles valeurs des déplacements Δx , Δy , Δz du tableau (3.3), nous constatons que la structure de CaWO_4 non dopé n'est ni relaxée ni reconstruite.

3.3.1.2. CaWO_4 dopé Gd :

Dans ce calcul, nous avons fait un dopage dans la super cellule 1x1x2 pour la matrice CaWO_4 par une substitution de l'atome Ca (label 17) avec un atome terre rare Gd.

Les résultats de calcul des paramètres géométriques et la valeur de l'énergie optimale de système étudié sont représentés dans le tableau 3.4 et le tableau 3.5

Tableau 3. 4: paramètres géométriques optimisée de super cellule CaWO_4 dopé Gd

Paramètres structuraux	Super cellule 1x1x2
a	6.738(Å)
b	6.738(Å)
c	13.439(Å)
α	134.101°
β	133.30°
γ	67.793°

Nous donnons la valeur optimale de l'énergie de la matrice CaWO₄ dopé Gd dans le tableau 3.5 suivant :

Tableau 3. 5: l'énergie de système avant et après optimisation

Super cellule 1x1x2	La méthode	Avant optimisation (u.a)	Après optimisation (u.a)
CaWO ₄ dopé Gd	B3LYP	-3.325297*10 ⁺⁰³	-3.325298*10 ⁺⁰³

Nous voyons qu'il y a un changement dans les paramètres géométriques et la valeur de l'énergie de système après le dopage par Gd.

❖ Courbe d'optimisation :

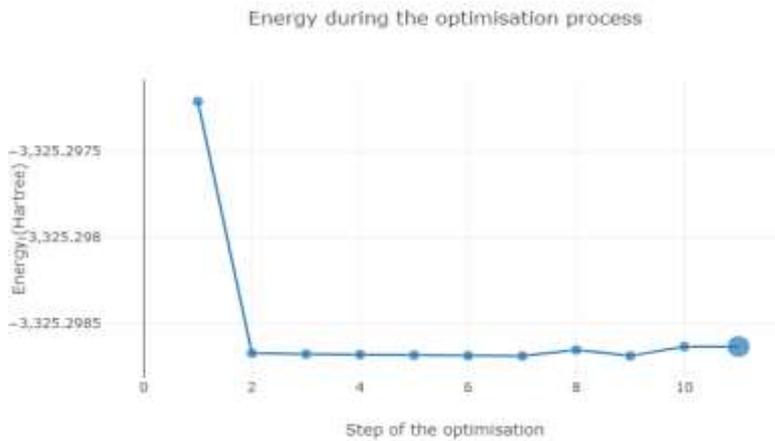


Figure 3. 7: la courbe d'optimisation pour CaWO₄ dopé Gd

Tableau 3. 6: les valeurs d'énergies du premier et le dernier point d'optimisation

	Le premier point D'optimisation	Le dernier D'optimisation	Les points d'optimisation
L'énergie (u.a)	-3.3252972*10 ⁺⁰³	-3.3252986*10 ⁺⁰³	29

3.3.2. L'étude de la relaxation et de la reconstruction structurale :

Pour l'étude des propriétés structurales des matériaux, nous avons étudié deux phénomènes, la relaxation qui se fait selon z et la reconstruction dans le plan (oxy), ce déplacement se conduire un réarrangement des atomes dans la structure. Cette étude nous permet de déterminer la structure optimisée du matériau étudié.

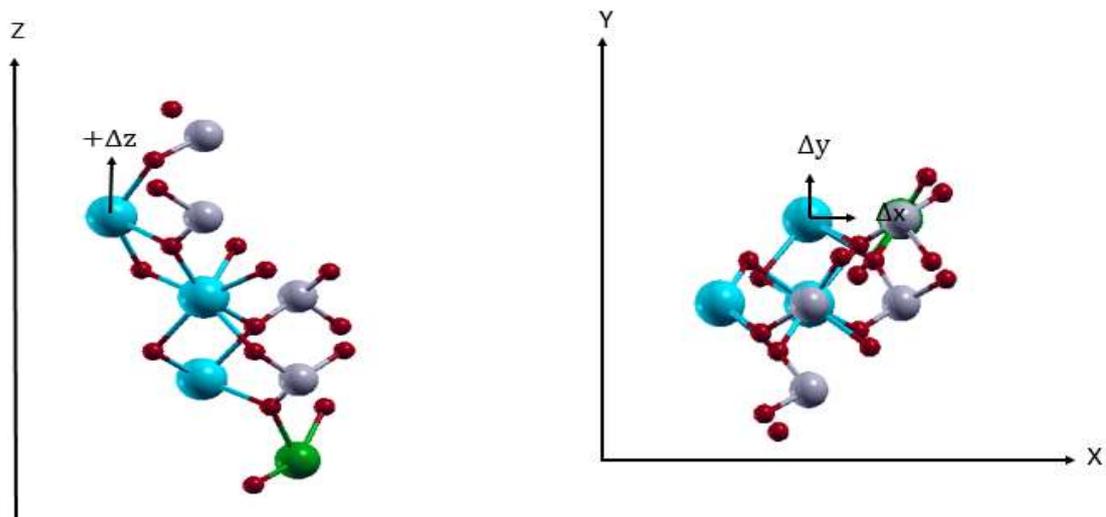


Figure 3. 8: relaxation et reconstruction du CaWO_4 dopé Gd, les atomes en gris, bleu, rouge, vert représentent respectivement Ca, W, O, Gd.

Le tableau 3.7 représente Les résultats du calcul des paramètres de relaxation et de la reconstruction de CaWO_4 dopé Gd. Dans ce cas, nous avons choisi comme référence l'atome de Gd.

Tableau 3. 7: les déplacements Δx , Δy , Δz dans la super cellule CaWO_4 dopé Gd

labels	atomes	Δx (Å)	Δy (Å)	Δz (Å)
1	Ca	0	0	0.0225
2	Ca	-0.0557	-0.0491	0.2021
3	W	-0.0964	-0.0534	0.0659
4	W	-0.0799	0.0023	0.136
5	O	-0.0428	0.0051	-0.1515
6	O	-0.1514	-0.0856	-0.0477
7	O	-0.1988	-0.1074	0.1131
8	O	0.1146	0.0136	0.1068
9	O	-0.0121	-0.0532	0.2689
10	O	-0.1807	-0.0535	0.2689
11	O	0.1028	-0.0011	0.0640

12	O	-0.2956	-0.1055	0.0640
13	Ca	0.1276	0.01970	-0.1798
14	O	-0.1146	-0.0136	0.107
15	W	0.0079	0.027	-0.2459
16	O	0.127	0.1368	-0.2688
17	Gd	-0.0964	-0.0534	0.3724
18	O	-0.0743	-0.1675	-0.1713
19	O	0.1541	0.0856	-0.0477
20	O	0.0743	0.1675	-0.1713
21	W	0	0	-0.3647
22	O	0.223	-0.040	-0.1869
23	O	-0.0470	0.0243	-0.5333
24	O	-0.0223	0.0412	0.5769

De même que le cas non dopé, la présence de Gd n'as pas une grande influence sur la structure, pour cela et d'après le tableau (3.7) nous constatons que la structure est faiblement relaxée et non pas reconstruite.

3.3.3. Etude des propriétés électroniques :

3.3.3.1. Structure de bandes d'énergie :

Les figures 3.9 et 3.10 représentent la structure de bandes d'énergie au voisinage de niveau de Fermi des structures CaWO₄ non dopé et dopé Gd.

Le tracé de la structure de bandes d'énergie est calculé selon les points de haute symétrie suivants (Γ _M_P_X_ Γ) de la première zone de Brillouin de la cellule primitive, comme le montre la figure3.9.

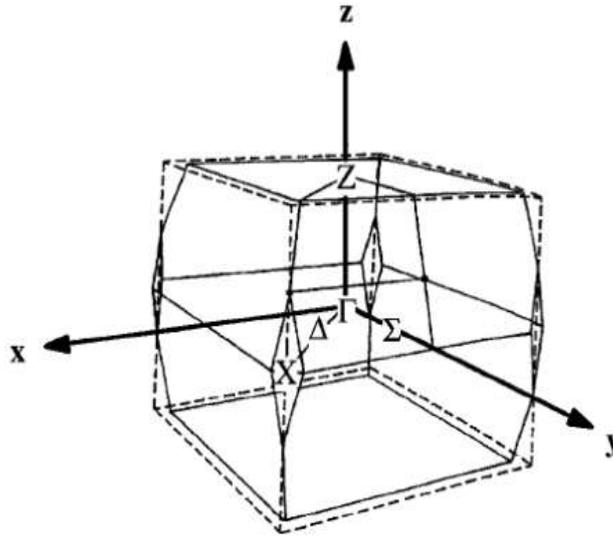


Figure 3. 9: la première zone de Brillouin de CaWO_4 [21]

Nous avons considéré que l'origine des énergies est à zéro qui coïncident avec le maximum de la bande de valence (VBM) et le niveau de Fermi.

3.3.3.1.1. CaWO_4 non dopé :

La figure 3.10 représente la structure de bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi de la structure CaWO_4 non dopé.

Le nombre de points spéciaux k_i dans l'IFBZ est égal à 68 points.

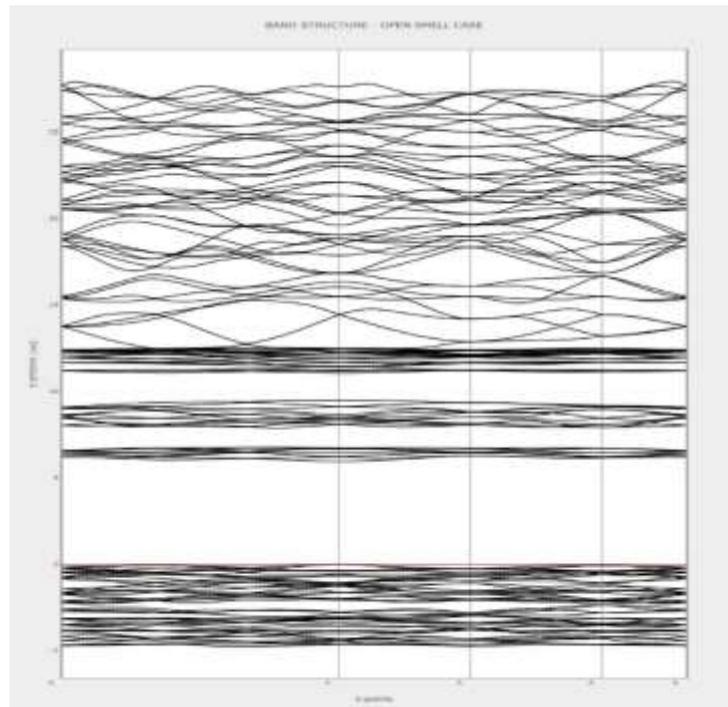


Figure 3. 10: Structure de bandes d'énergie de CaWO_4 non dopé.

La figure 3.10 montre que le composé CaWO_4 est à gap direct, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) se produisent au point Γ . de valeur 5.96eV. La valeur de l'énergie de Fermi est égale à -0.19345 u.a.

- Nous constatons que la VBM est formée de bandes des faibles dispersions tandis que la CBM présent des bandes fortement dispersées.

Dans le tableau 3.8 nous avons comparé la valeur de l'énergie de gap de CaWO_4 non dopé à celles obtenues par d'autres travaux. La valeur est comparable.

Tableau 3. 8: Énergie de gap pour CaWO_4 non dopé.

CaWO4 non dopé	Notre calcul	[21]	[61]
E_g (eV)	5.96	4.09	4.94

3.3.3.1.2. CaWO_4 dopé Gd :

Dans les mêmes conditions de calcul, nous avons représenté dans la figure 3.11 la structure de bandes d'énergie au voisinage du niveau de Fermi du composé CaWO_4 dopé Gd. Nous avons utilisé les points et les directions de haute symétrie qu'on a choisie auparavant.

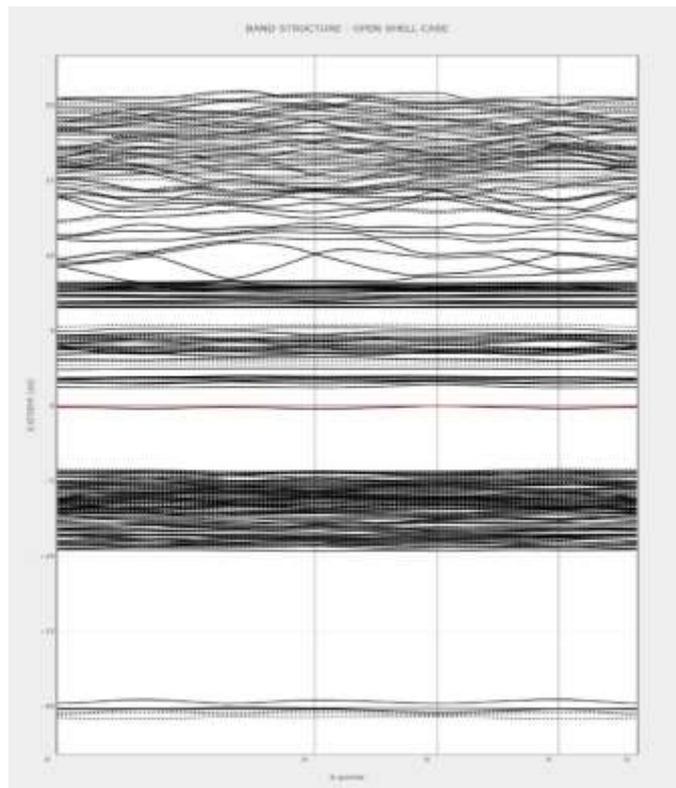


Figure 3. 11: Structure de bandes d'énergie de CaWO_4 dopé Gd

Après le dopage nous constatons qu'il y a une forte réduction de la valeur de l'énergie de gap de 5.96eV vers 1.20eV, avec une valeur d'énergie de Fermi de -0.01132 u.a.

L'apparition de niveaux d'impuretés dans la bande interdite est à l'origine de cette diminution. La valeur de l'énergie de gap signifie que notre matériau prend un caractère conducteur.

3.3.3.2. L'analyse des spectres de la densité d'état :

La composition en orbitales atomiques OA_s du maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) est déterminée par l'analyse des diagrammes de la densité d'état totale (DOS), projeté sur l'environnement LDOS et sur les orbitales atomiques (PDOS).

3.3.3.2.1. $CaWO_4$ non dopé :

Les spectres (DOS), (LDOS) et (PDOS) de la structure $CaWO_4$ non dopé sont représentés dans la figure 3.12

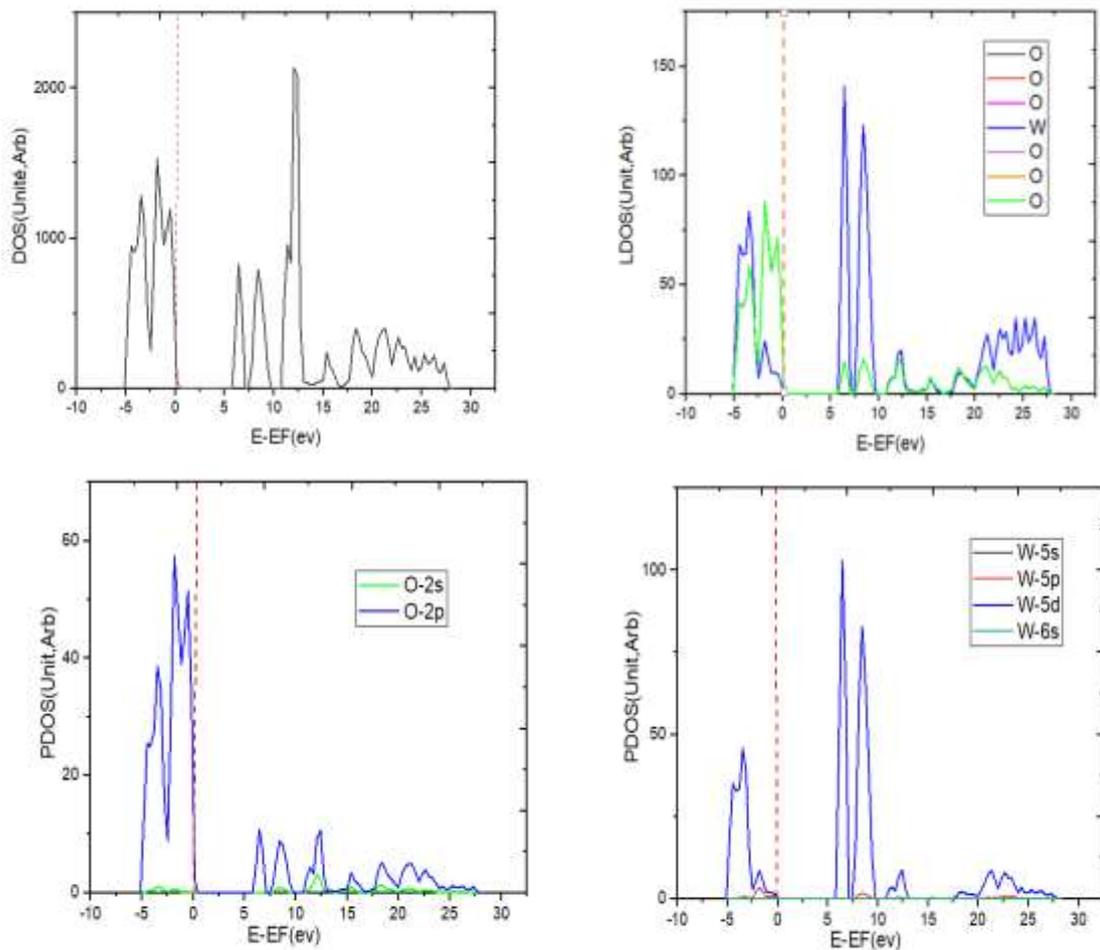


Figure 3. 12: diagrammes de la densité d'état totale (DOS), (LDOS) et (PDOS), respectivement de $CaWO_4$ non dopé.

Les spectres des densités d'état représentés dans la figure 3.11 en fonction de l'énergie $E-E_F$, montre la composition des deux bandes (VBM) et (CBM). Il est clair d'après le spectre (DOS) totale l'existence des deux pics intenses dans les intervalles [-5 à 0] de (VBM) et le 2^{ème} situé dans l'intervalle [5.8 à 10] de (CBM).

D'après (LDOS), la composition en atomes de ces deux intervalles est la suivante :

Le maximum de la bande de valence (VBM) est composé de la participation des atomes O et W, tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est composé de la participation des atomes W avec une faible participation des atomes O.

Les spectres (PDOS), montrent que la VBM est composée essentiellement d'une hybridation entre les orbitales 2s de l'atome O et 5d de l'atome W. et la CBM est composée des orbitales 5d des atomes W avec une faible contribution des orbitales 2p des atomes O.

3.3.3.2.2. CaWO₄ dopé Gd :

Les spectres (DOS), (LDOS) et (PDOS) de la structure CaWO₄ dopé Gd sont représentés dans la figure 3.13

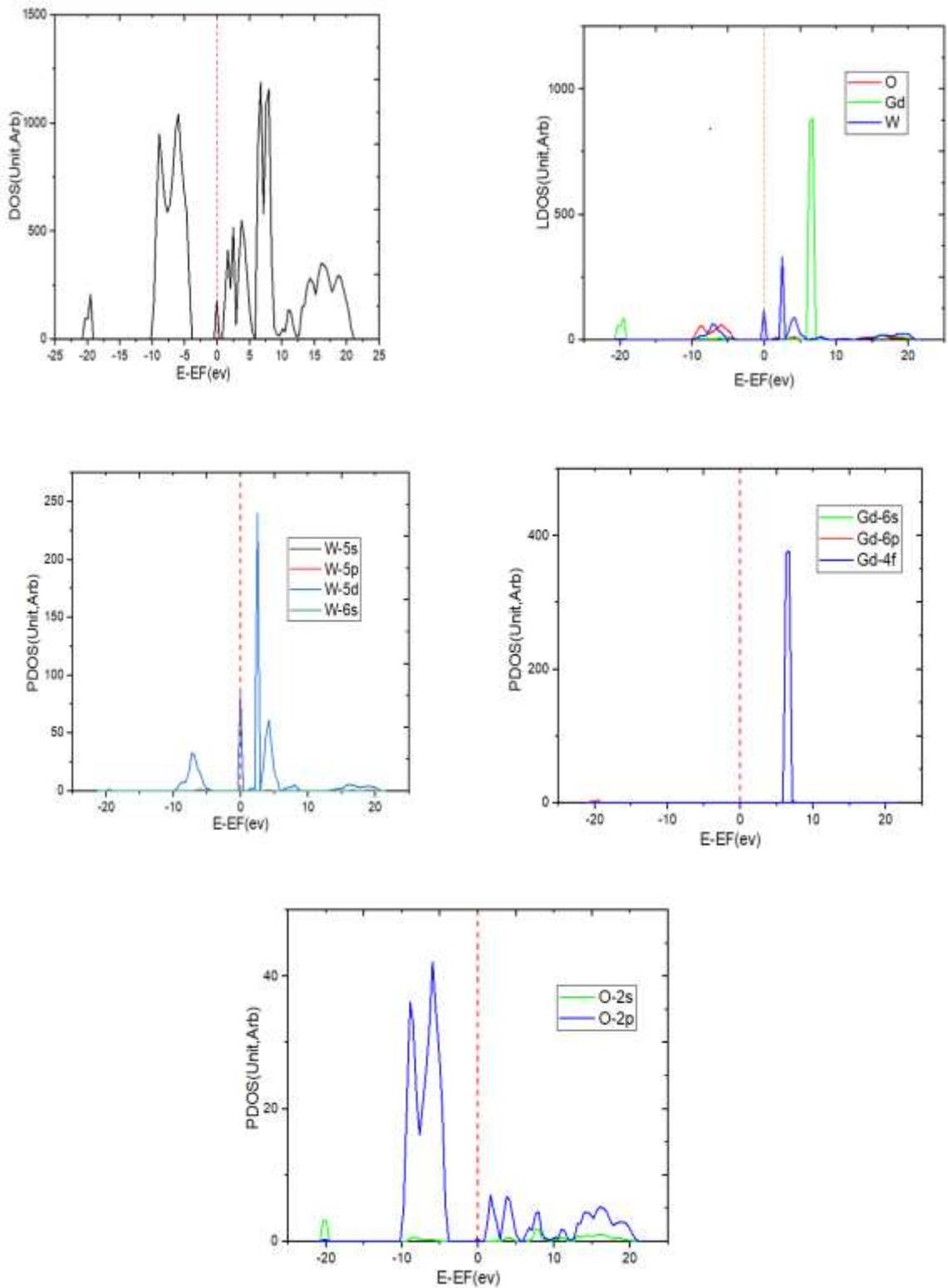


Figure 3. 13: spectres de la densité totale (DOS), (LDOS) et (PDOS) de CaWO_4 dopé Gd.

Nous remarquons l'existence des deux pics intenses le premier situé dans l'intervalle [-10 à -4] eV qui présente le haut de la bande de valence (VBM) et le 2ème situé dans l'intervalle [0 à 5.2] eV qui représente le bas de la bande de conduction (CBM).

D'après le LDOS, le maximum de la bande de valence (VBM) dans la densité d'état projetée sur l'environnement (LDOS) du CaWO₄ dopé Gd contient une forte participation des atomes de W et O, avec une faible participation des atomes de Gd. Tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est composé essentiellement des atomes de W, O et Gd avec des proportionnalités différentes.

Comme nous l'avons vue précédemment dans l'analyse de la structure de bandes d'énergie de la structure CaWO₄ dopé Gd la présence d'une bande au voisinage de niveau de fermi située à -0.5eV, ce pic correspond à la participation des orbitales 5d des atomes W qui sont au voisinage de site de dopage.

3.3.4. L'analyse de population de Mulliken :

Dans le but de déterminer la nature de la liaison entre les atomes dans les deux composés, nous avons présenté les valeurs de la charge de recouvrement, la charge sur chaque atome ainsi que les distances entre les atomes ces valeurs sont obtenues de l'output.

3.3.4.1. CaWO₄ non dopé :

A- La charge de recouvrement : les résultats sont regroupés dans le tableau 3.9 notons ici qu'on a choisi l'atome Ca comme référence.

Tableau 3. 9: la charge de recouvrement pour CaWO₄

A-B	Ca(17)_O(22)	Ca(17)_O(7)	Ca(17)_O(9)	W(4)_O(9)	W(4)_O(20)
(OP) e ⁻	0.0011	0.009	0.009	0.239	0.008

Nous constatons qu'il y a un recouvrement important entre W (4) _O (9), avec un faible recouvrement entre Ca_O, ce qui confirme la présence toujours du site tétraédrique formé par les oxygènes autour de W forment ainsi le (WO₄).

B- l'état d'oxydation :

Nous avons utilisé l'expression suivant pour calculer les valeurs de l'état d'oxydation,

$$\Delta x|e^-| = Q_i - Q_f$$

Le but de ce calcul est de déterminer les transferts des charges entre les atomes dans notre structure. Les résultats obtenus sont dans le tableau 3.10.

Tableau 3. 10: la charge totale d'atomes et l'état d'oxydation pour Ca, W, et O avant et après optimisation.

	Ca	W	O	O
$Q_i e^- $	20	14	6	6
$Q_f e^- $	18.29	12.139	6.893	6.682
$\Delta x e^- $	1.71	1.861	-0.893	-0.892

Une valeur positive ou négative pour de l'état d'oxydation indique une perte ou un gain de charge. Les données du tableau 3.10 indiquent qu'il y a une nouvelle répartition des charges dans notre matériau. Les atomes O (charge négative) ont reçu des charges et les atomes Ca, W (charge positive) ont perdus des charges.

C - distances inter-atomiques :

Tableau 3. 11: les distances entre l'atome Ca et les proches voisins avant et après optimisation pour CaWO_4 non dopé

atomes A_B	Avant optimisation (Å)	Après optimisation (Å)
Ca(17) _O(22)	2.514	3.829
Ca(17) _O(5)	2.513	2.498
Ca(17) _O(9)	2.460	0.000
Ca(17) _O(7)	2.462	2.491
Ca(17) _W(21)	3.762	3.829
Ca(17) _W(3)	3.761	3.829
W(4) _O(9)	1.944	1.798
W(4) _O(11)	3.033	2.920

D'après les valeurs de rayons après l'optimisation, nous constatons que la nature des liaisons est de type ionique.

3.3.4.2. CaWO₄ dopé Gd :

La présence du dopage dans la supercellule (1x1x2) p par une substitution de l'atome Ca par Gd, nous avons constaté qu'il y a des changements dans les paramètres suivants : la distance interatomique, la charge totale et de recouvrement et l'état d'oxydation.

Dans cette partie nous avons pris comme repère l'atome dopant et ses proches voisins.

A-La charge de recouvrement :

Tableau 3. 12: la charge de recouvrement pour CaWO₄ dopé Gd.

A-B	Gd(17)_O(22)	Gd(17)_O(5)	Gd(17)_O(9)	Gd(17)_W(3)
(OP) e ⁻	0.024	0.028	0.026	-0.002

W(4)-O(8)	W(4)-O(20)
0.249	0.229

Idem que le CaWO₄ non dopé, le recouvrement entre les proches voisins (Gd, O) est faible mais le recouvrement entre W-O est important, ce qui confirme toujours l'existence du tétraédrique composé par les quatre oxygènes qui entourent le W formant le (WO₄).

B- L'état d'oxydation :

Tableau 3. 13: la charge et l'état d'oxydation pour les atomes Ca W O Gd pour le matériau CaWO₄ dopé Gd

	Ca	W	O	O	Gd
Q _i e ⁻	20	14	6	6	36
Q _f e ⁻	18.303	12.059	7.109	6.861	32.660
Δx e ⁻	1.697	1.941	-1.109	-0.861	3.34

Les données du tableau 3.13 indiquent qu'il y a pratiquement les mêmes charges de Ca et W, sauf que le O à gagner plus de charge de l'atome Gd.

C- distances inter-atomiques :

Tableau 3. 14: les distances entre l'atome Gd et les proches voisins avant et après optimisation pour CaWO₄ dopé Gd

atomes A_B	Avant optimisation (Å)	Après optimisation (Å)
Gd_O(22)	0.000	2.308
Gd_O(5)	2.498	2.364
Gd_O(9)	0.000	2.383
Gd_O(7)	2.490	2.385
Gd_W(21)	3.829	3.724
Gd_W(3)	3.829	3.759
W(4)_O(9)	1.944	1.788
W(4)_O (19)	3.033	2.847

3.4. Les doubles tungstates de type Scheelite :

Dans cette partie nous avons présenté les résultats de calcul des propriétés structurales et électroniques de deux différents composés : Li₂(WO₄) et LiGd (WO₄)₂.

3.4.1. Li₂(WO₄) :

3.4.1.1. Les propriétés structurales :

Nous avons d'abord optimisé tous les paramètres de calcul sélectionnés initialement avant de déterminer les propriétés structurales de nos matériaux. Le tableau 3.15 représente les paramètres géométriques de la cellule primitive de Li₂(WO₄)

Tableau 3. 15: les paramètres géométriques de la cellule primitive de Li₂(WO₄)

Les paramètres géométriques	Mesures théorique (notre travail)
a	6.4223 (Å)
b	6.4223 (Å)
c	6.4223 (Å)
α	132.43°
β	132.43°
γ	69.536°

Nous donnons la valeur optimale de l'énergie de la matrice $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ dans le tableau 3.16 suivant :

Tableau 3. 16: l'énergie optimale avant et après l'optimisation

La cellule primitive	La méthode	l'énergie avant l'optimisation (a.u)	L'énergie après l'optimisation (a.u)
$\text{Li}_2(\text{WO}_4)$	B3LYP	$-2.7830 \cdot 10^{+02}$	$-2.7835 \cdot 10^{+02}$

3.4.1.2. L'étude de la relaxation et de la reconstruction structurale :

Tableau 3. 17: les déplacements Δx , Δy , Δz dans la cellule primitive de $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$

Les atomes	Les labels	$\text{Li}_2(\text{WO}_4)_2$		
		Δx (Å)	Δy (Å)	Δz (Å)
Li	1	0.118	0.059	-0.175
Li	2	0.118	-0.059	0.175
W	3	0	-0.059	-0.175
W	4	0	0.059	0.175
O	5	-0.160	0.013	-0.104
O	6	-0.08	-0.131	-0.104
O	7	-0.072	-0.021	0.245
O	8	0.072	0.139	0.245
O	9	0.08	-0.013	0.104
O	10	-0.08	0.131	0.104
O	11	0.072	0.021	-0.245
O	12	-0.072	-0.139	-0.245

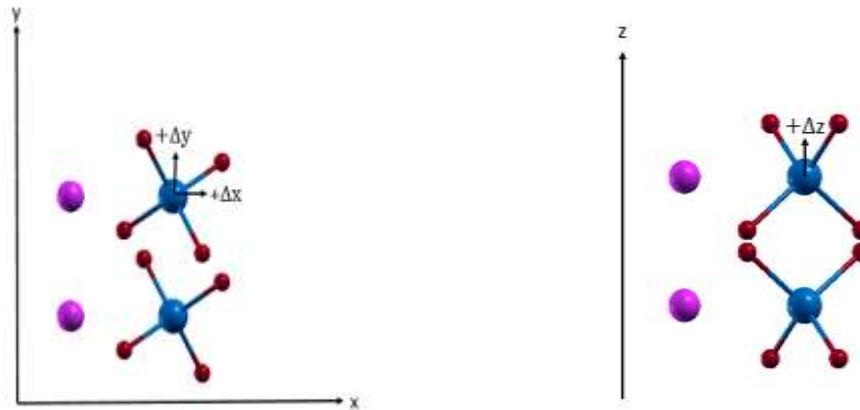


Figure 3. 14: la reconstruction et la relaxation de la cellule primitive de $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$

3.4.1.3. Les propriétés électroniques :

3.4.1.3.1. Structure de bandes d'énergie :

La figure 3.15 représentent la structure de bandes d'énergie au voisinage de niveau de Fermi de structure $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$.

Nous avons choisi les points de haute symétrie suivants (Γ _M_P_X_ Γ) de la première zone de Brillouin de la cellule primitive.

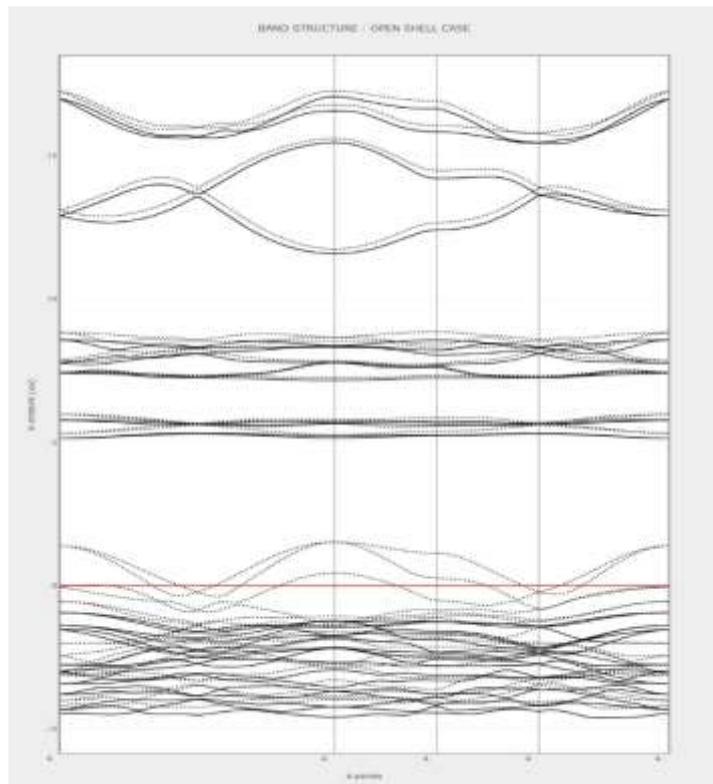


Figure 3. 15: Structure de bandes d'énergie de $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$

D'après La figure 3.15 le composé $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ est à gap direct, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) se produisent au point Γ .

La représentation des deux participations des électrons alpha et beta montre un gap nul pour les électrons beta et un gap de 6eV pour alpha, d'où le composé obtenu est un semi-métal

3.4.1.3.2. L'analyse des spectres de la densité d'état :

Les spectres (DOS), (LDOS) et (PDOS) de la structure $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ sont représentés dans la figure 3.16

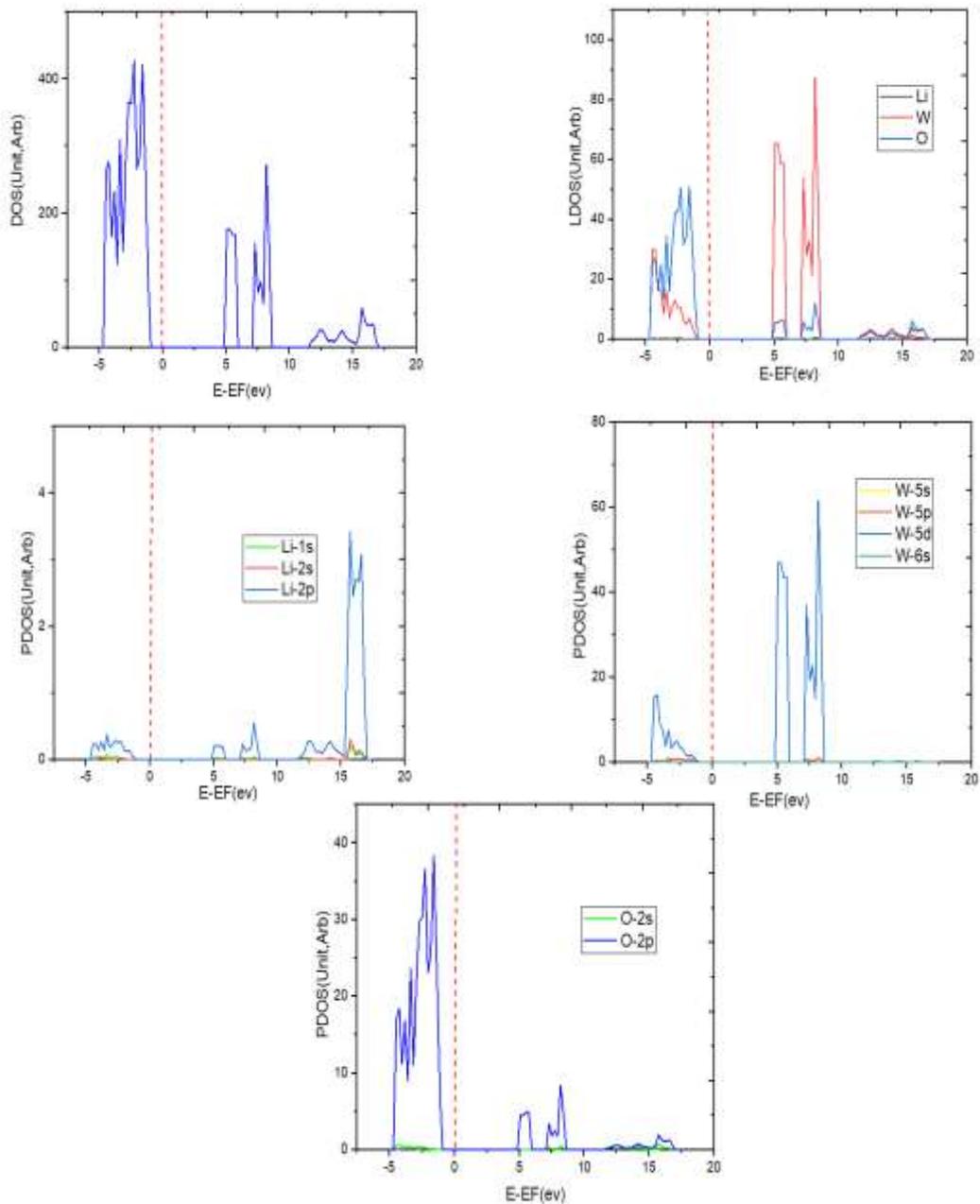


Figure 3. 16: spectres de la densité totale (DOS), (LDOS) et (PDOS) de $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$

Les spectres des densités d'état représentés dans la figure 3.16 en fonction de l'énergie $E-E_F$, montre la composition des deux bandes (VBM) et (CBM). Il est clair d'après le spectre (DOS) totale l'existence des deux pics intenses dans les intervalles [-4.9 à -1.20] de (VBM) et le 2^{ème} situé dans l'intervalle [5 à 6] de (CBM).

D'après (LDOS), la composition en atomes de ces deux intervalles est la suivante :

Les atomes de O et de W contribuent tous deux au maximum de la bande de valence (VBM), tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est composé de la participation des atomes W avec une faible participation des atomes O.

Les spectres (PDOS) montrent que le VBM est principalement composée d'une hybridation entre les orbitales 2s et 5d des atomes de O et W et la CBM est composé de la participation des orbitales 5d des atomes W avec une faible participation des orbitales 2p des atomes O.

3.4.1.4. L'analyse de population de Mulliken :

A- La charge de recouvrement :

Tableau 3. 18: la charge de recouvrement pour $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$

Atomes A-B	W(3)-O(5)	W(3)-O(7)	W(3)-W(4)	O(5)-O(10)	O(5)-W(4)
(OP) e^-	0.242	0.017	0.002	-0.002	0.017

B- L'état d'oxydation :

Tableau 3. 19: représente la charge et l'état d'oxydation pour les atomes Li W O pour le matériau $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$

	Li	W	O	O
$Q_i e^- $	3	14	6	6
$Q_f e^- $	2.038	12.254	6.677	6.677
$\Delta x e^- $	0.962	1.746	-0.677	-0.677

C- distances inter-atomiques :

Tableau 3. 20: les distances entre les proches voisins avant et après optimisation pour $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$

Atomes A-B	Rayon avant optimisation (Å)	Rayon après optimisation (Å)
Li(1)-O(7)	2.547	2.182
Li(1)-O(5)	2.567	2.543
Li(1)-W(3)	3.829	3.622
Li(1)-Li(2)	4.032	3.697
Li(1)-W(4)	4.032	3.697
W(3)-O(5)	1.849	1.807
W(3)-O(7)	3.025	2.710
W(3)-Li(2)	4.032	3.697
W(3)-W(4)	4.032	3.697
O(5)-Li(2)	2.547	2.182
O(5)-O(10)	2.867	2.629
O(5)-O(9)	2.980	2.749

3.4.2. LiGd (WO₄)₂ :

3.4.2.1. Les propriétés structurales :

Nous avons d'abord optimisé la cellule Li₂(WO₄) qui contient 12 atomes puis nous avons substitué l'atome Li par l'atome Gd pour former la phase LiGd (WO₄)₂.

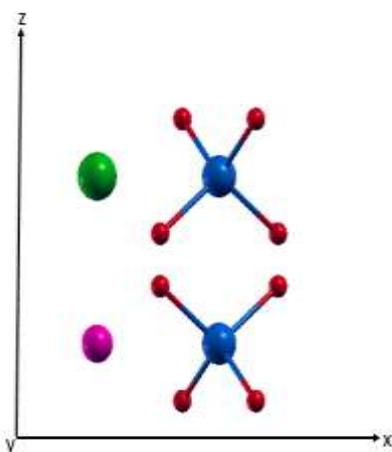


Figure 3. 17: la cellule primitive de LiGd (WO₄)₂ avant la relaxation

Tableau 3. 21: les paramètres géométriques de la cellule primitive de LiGd (WO₄)₂

Les paramètres géométriques	Mesures théorique (notre travail)	[26]	[64]
a	6.6562 (Å)	5.20 (Å)	6.753 (Å)
b	6.6562 (Å)	5.20 (Å)	6.753(Å)
c	6.6562 (Å)	11.27 (Å)	6.753(Å)
α	133.983°	90°	134.149°
β	133.983°	90°	134.149°
γ	67.114°	90°	66.855°

Par comparaison avec la littérature on remarque que les résultats obtenus avec nos conditions de calculs sont en bon accord à ceux de la littérature.

La valeur optimale de l'énergie totale de la matrice LiGd (WO₄)₂ est présentée dans le tableau 3.22 suivant avant et après optimisation.

Tableau 3. 22: l'énergie optimale avant et après l'optimisation.

La cellule primitive	La méthode	l'énergie avant l'optimisation (a.u)	L'énergie après l'optimisation (a.u)
LiGd (WO ₄) ₂	B3LYP	-9.1665*10 ⁺⁰²	-9.1663*10 ⁺⁰²

3.4.2.2. L'étude de la relaxation et de la reconstruction structurale :

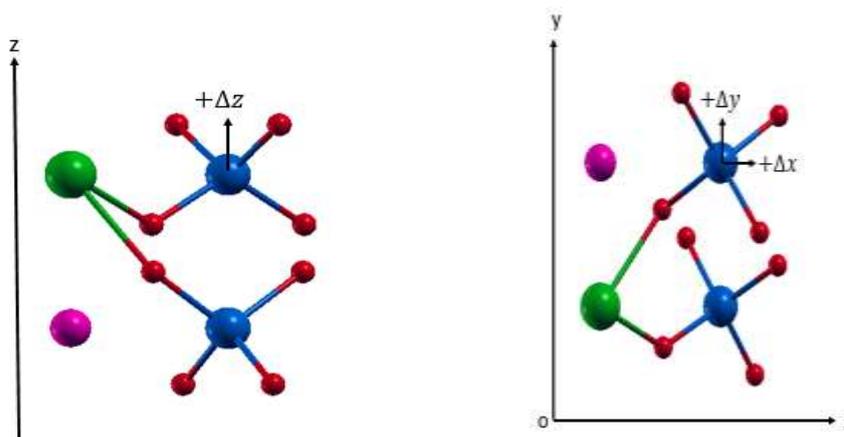


Figure 3. 18: la reconstruction et la relaxation de la cellule primitive de LiGd (WO₄)₂

Tableau 3. 23: les déplacements Δx , Δy , Δz dans la cellule primitive de LiGd (WO₄)₂

Les atomes	Les Labels	LiGd(WO ₄) ₂		
		Δx (Å)	Δy (Å)	Δz (Å)
Gd	1	0.1063	0.0532	-0.1071
Li	2	0.1063	-0.0532	0.1071
W	3	0.0000	-0.0532	-0.1071
W	4	-0.0000	0.0532	0.1071
O	5	0.03681	-0.0922	-0.2286
O	6	-0.03681	-0.0097	-0.2286
O	7	-0.0683	-0.01652	0.102
O	8	0.0683	0.1228	0.102
O	9	0.0697	-0.0152	0.1122
O	10	-0.0697	0.1215	0.1122
O	11	0.0439	-0.08995	0.01433
O	12	-0.0439	-0.0164	0.01433

Les signes (+) et (-) représente respectivement les déplacements extérieurs des atomes et les déplacements intérieurs des atomes par rapport à la position d'équilibre. Nous avons présenté la relaxation et la reconstruction dans la cellule primitive de $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ dans la figure (3.18), nous avons constaté que la structure cristalline de notre matériau est relaxée.

3.4.2.3. Les propriétés électroniques :

3.4.2.3.1. Structure de bandes d'énergie :

La figure 3.19 représente la structure de bandes d'énergie au voisinage de niveau de Fermi de structure $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$. Nous avons choisi les mêmes points de haute symétrie que nous avons choisie auparavant.

La figure 3.19 montre que le composé $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ est à gap direct, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) se produisent au point Γ . La valeur de l'énergie de Fermi est égale à -0.04450 u.a.

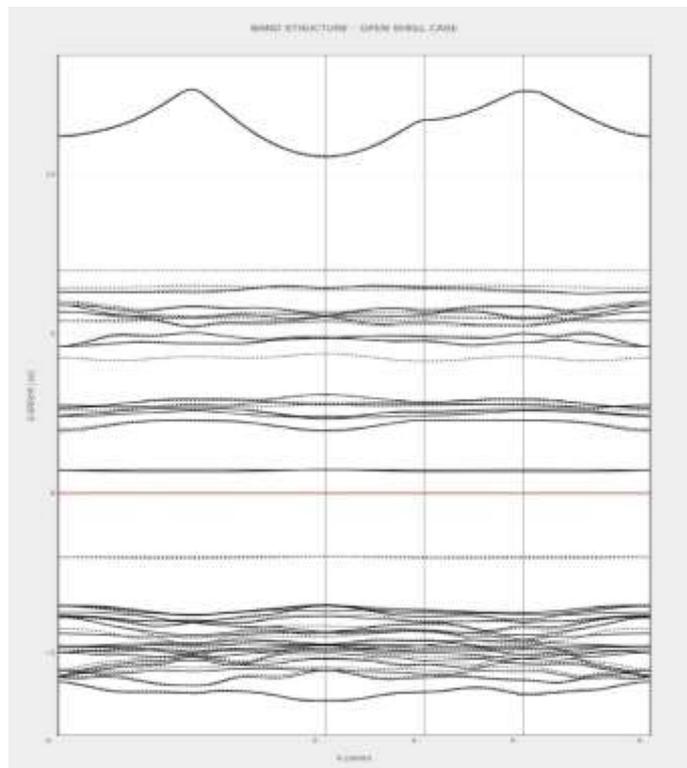


Figure 3. 19: Structure de bandes d'énergie de $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$

Dans la figure 3.19, Notre matériau avec une valeur d'énergie de gap égale à 0.72eV pour les électrons alpha, par contre pour les électrons beta l'énergie de gap est de 2.02eV. Selon la littérature $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ est un semi-conducteur à $E_g = 3.225\text{eV}$. [30]

3.4.2.3.2. L'analyse des spectres de la densité d'état :

Les spectres (DOS), (LDOS) et (PDOS) de la structure LiGd (WO₄)₂ sont représentés dans la figure 3.20

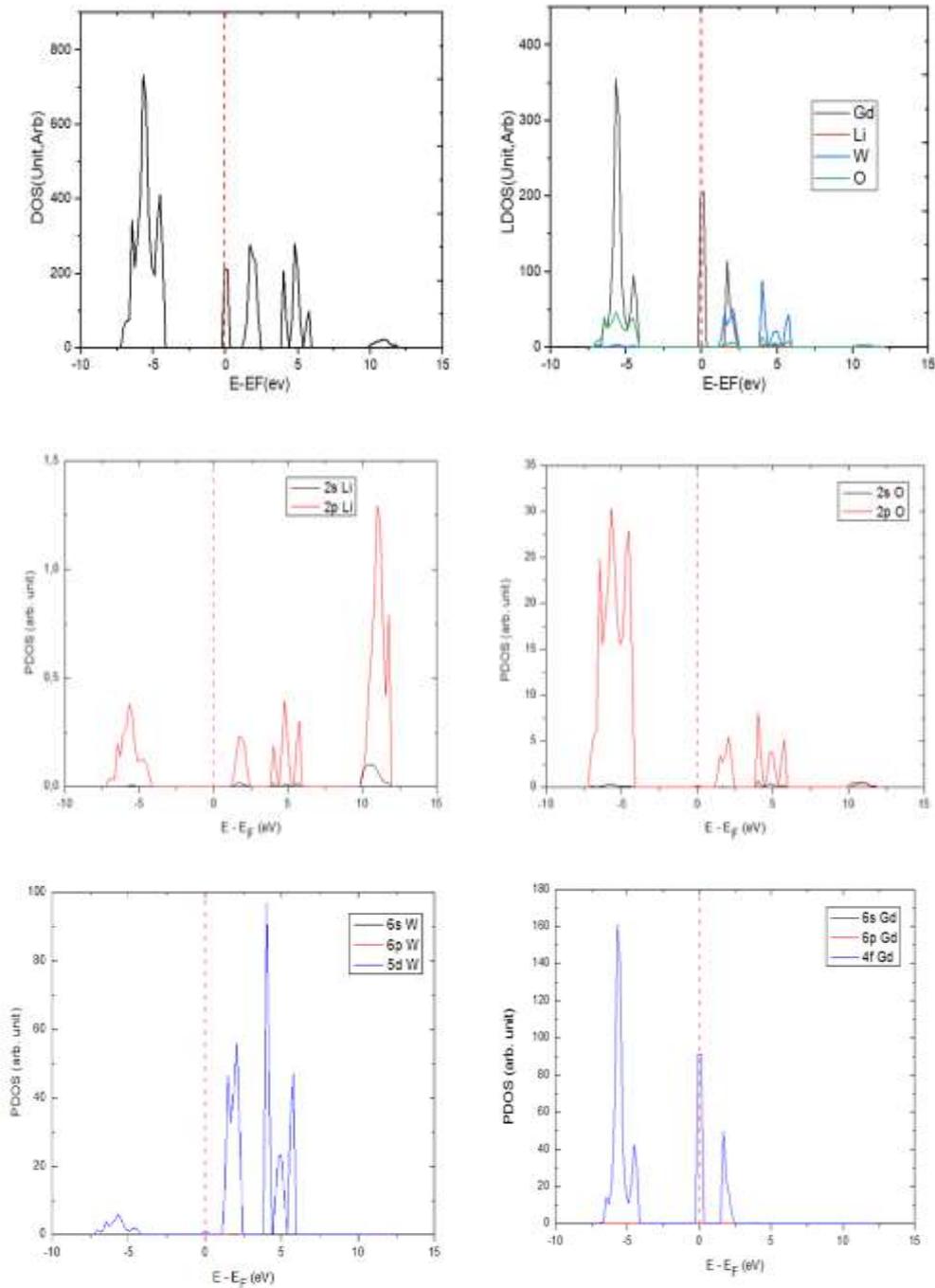


Figure 3. 20: spectres de la densité totale (DOS), (LDOS) et (PDOS) de LiGd (WO₄)₂

Nous remarquons l'existence des deux pics intenses le premier situé dans l'intervalle [-7.5à -4] eV qui présente le haut de la bande de valence (VBM) et le 2ème situé dans l'intervalle [1 à 2.5] eV qui représente le bas de la bande de conduction (CBM).

D'après le LDOS, le maximum de la bande de valence (VBM) dans la densité d'état projetée sur l'environnement (LDOS) du LiGd (WO₄)₂ contient une forte participation des atomes de Gd avec une faible participation des atomes O, Tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est composé essentiellement des atomes de W, O, Li et Gd avec des proportionnalités différentes.

D'après l'analyse de DOS et LDOS nous voyons la présence d'une bande au voisinage de niveau de fermi, ce pic correspond à la participation des orbitales 4f des atomes Gd.

3.4.2.4. L'analyse de population de Mulliken :

A- La charge de recouvrement :

Tableau 3. 24: la charge de recouvrement entre Gd_O et W-O pour LiGd(WO₄)₂, le recouvrement entre W_O est grand par rapport à le recouvrement entre Gd_O

Atome A-B	Gd(1)-O(7)	Gd(1)-O(5)	W(3)-O(5)	W(3)-O(7)	W(4)-O(7)	W(4)-O(5)
(OP) e ⁻	0.021	0.018	0.159	0.003	0.153	0.001

D'après le tableau 3.24 Nous concluons qu'il y a un recouvrement très important entre W_O, On peut dire que le type de liaison est ionique.

B- Etat d'oxydation :

Tableau 3. 25: représente la charge et l'état d'oxydation pour les atomes Li Gd W O pour le matériau LiGd (WO₄)₂

	Gd	Li	W	W	O	O	O
Q _i e ⁻	36	3	6	6	6	6	6
Q _f e ⁻	32.717	2.028	3.377	3.346	7.187	7.196	7.187
Δx e ⁻	3.283	0.972	2.623	2.654	-1.187	-1.196	-1.187

C- distances inter-atomiques :

Tableau 3. 26: es distances entre les proches voisins avant et après optimisation pour LiGd (WO₄)₂

Atomes A-B	Rayon avant optimisation (Å)	Rayon après optimisation (Å)	R _{avant} (Å)-R _{après} (Å)
Gd(1)-O(7)	2.5472	2.3443	0.203
Gd(1)-O(5)	2.5665	.23794	0.1871
Gd(1)-W(3)	3.8297	3.6794	0.150
Gd(1)-Li(2)	4.0324	3.8028	0.229
Gd(1)-W(4)	4.0324	3.8028	0.229
Li(2)-O(5)	2.5472	2.4541	0.093
Li(2)-O(7)	2.5665	2.5168	0.049
Li(2)-W(4)	3.8297	.36794	0.150
Li(2)-W(3)	4.0324	3.8028	0.229
W(3)-O(5)	1.8499	.17709	0.079
W(3)-O(7)	3.0247	.28388	0.186
W(3)-W(4)	4.0324	.38028	0.229
W(4)-O(7)	1.8499	.17689	0.081
W(4)-O(5)	3.0247	.28563	0.186
O(5)-O(10)	2.8671	.26375	0.229
O(5)-O(11)	2.9895	2.8114	0.178
O(7)-O(12)	2.8671	.26375	0.229
O(7)-O(11)	2.9801	.28279	0.152

Après avoir comparé les valeurs des rayons avant et après optimisation, qui nous donnent des informations sur les déplacements entre les atomes. Ce qui nous permet de dire qu'il y a un transfert de charge entre les proches voisins.

3.5. Conclusion :

Dans le but de déterminer les propriétés structurales et électronique de CaWO_4 non dopé et dopé Gd et les deux autres composés de type scheelite, nous avons fait une étude théorique par utilisation de programme Crystal 17 qui basé sur la méthode DCF-LCAO-DFT-B3LYP.

Dans ce travail, nous pouvons dire que la structure cristalline de tungstate type Scheelite est très compliquer à étudier, nous avons représenté toutes les structures que nous avons étudié avec leurs paramètres géométriques.

Nous avons conclu de l'analyse des spectres DOSS, LDOS, PDOS que le CaWO_4 non dopé est un semi-conducteur à large gap avec $E_g = 5.96 \text{ eV}$.il est en bon accord avec la littérature (4.94 eV [61]). Mais après le dopage avec Gd nous avons une diminution de la valeur de l'énergie de gap qui atteint la valeur 1.20 eV.

Les atomes les plus proches voisins de l'atome Ca et de l'atome Gd égale à 6 atomes qui forment un site tétraédrique , les rayons ioniques de Ca et Gd respectivement égale à $r = 1 \text{ \AA}$ et $r = 0.938 \text{ \AA}$.[62] .

A la fin, nous avons donné les paramètres géométriques et les propriétés électroniques de $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ et $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude théorique des propriétés structurales et électroniques du CaWO_4 non dopé et dopé Gd, $\text{Li}_2(\text{WO}_4)$ et $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$. Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle densité DFT/B3LYP périodique.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les paramètres géométriques de la cellule élémentaire conventionnelle CaWO_4 non dopée afin que le système ait une valeur énergétique optimale. Ensuite, nous avons effectué un calcul pour une supercellule $(1 \times 1 \times 2)_p$ stœchiométrique qui contient 24 atomes pour la réalisation du dopage (12%) par substitution.

L'étude de la relaxation et de la reconstruction montre que la structure CaWO_4 non dopée n'est ni relaxée ni reconstruite, après dopage nous voyons que la structure CaWO_4 dopée Gd est faiblement relaxée et non pas reconstruite. D'après l'analyse de la structure de bande d'énergie, nous avons conclu que le CaWO_4 non dopé est un semi-conducteur à large bande interdite avec une valeur de $E_g = 5,96$ eV. Mais après le dopage au Gd, notre matériau prend un caractère conducteur avec $E_g = 1,20$ eV. Au terme de l'analyse DOSS, LDOS et PDOS, nous avons constaté que pour le CaWO_4 non dopé, le VBM est principalement composé d'une hybridation entre les orbitales 2s de l'atome O et les orbitales 5d de l'atome W, tandis que le CBM est composé des orbitales 5d des atomes W avec une petite contribution des orbitales 2p de l'atome O. Pour le CaWO_4 dopé Gd, nous avons observé la présence d'une bande au voisinage du niveau de Fermi Ce pic est principalement composé des orbitales 5d de l'atome W.

Nous avons terminé cette partie de mémoire par une analyse de la population de Mulliken en calculant la charge de recouvrement, l'état d'oxydation et les distances entre les plus proches voisins, nous avons déduit que le type de liaison entre l'atome d'oxygène et l'atome de tungstène est ionique.

Dans la 2ème partie de ce mémoire, nous avons montré que la structure $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ qui contient 12 atomes est relaxée. Puis nous avons conclu que notre matériau pour les électrons alpha est un métal avec $E_g = 0,72$ eV et pour les électrons beta est un semi-conducteur avec $E_g = 2,02$ eV. D'après DOSS, LDOS et PDOS le maximum de la bande de valence (VBM) contient une forte participation des atomes de Gd avec une faible participation des atomes O, Tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est composé essentiellement des atomes de W, O, Li et Gd avec des proportionnalités différentes.

A la fin nous avons fait une étude de la population de Mulliken qui montre que la liaison entre W et O est ionique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Les Références

- [1] Pecharsky (The Journal of Alloys and Compounds, 10 January 2023) VOL 566.
- [2] C.Ronda (Rare earth phosphors: fundamentals and applications, 24 July 1998) vol 669-676.
- [3] Zdesenko Y, Avignone (Scintillation properties and radioactive contamination of CaWO_4 crystal scintillators, 2005) vol 538_657.
- [4] (Grade d'électrons tungstate de calcium/ CaWO_4 /calcium oxyde de tungstène appliqué en céramique/Filtre à onde/micro-ondes de l'industrie de périphérique) .
- [5] Sonia M, Garcia Blanco (Monoclinic Double Tungstate Waveguide Amplifiers , 2011)
- [6] V. L. Stolyarova (Gaseous Manganese Molybdates and Tungstates, 2004) .
- [7] Nadine Dirany (Elaboration de matériaux micro-nanostructurés à morphologies contrôlées, à base de tungstates, pour la photo-dégradation, 06_01 _2017) .
- [8] P. Klevstova R.Klzvstova (journal of the structurale chemistry , 1977) ,18,339-335.
- [9] Carole Voisin (approche philosophique, épistémologique et didactique, 8 Mar 2018) .
- [10]_Brahim rekik (Synthèse,croissance cristalline et caracterisation de monocristaux de type $\text{AB}(\text{XO}_4)$ dopé aux lanthanides, 2011) .
- [11] P.V Klevtsov, L.P Kozeeva, (Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono- and trivalent metals with the composition $\text{M} + \text{R}^{3+} (\text{EO})_4$, 1977) Vol 15.
- [12] K.Kokh, A.Kraghzda (Growth and Optical properties of $\text{LiTm}(\text{WO}_4)_2$ Crystal, 24_04_2019) .
- [13] Elsevier (Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals, 22_10_2013) P 123.
- [14] Elsevier (Journal of Solid State Chemistry May 2002) Vol 165 Pages 207-398.
- [15]:P.B. de Sousa (Electronic structure, optical and sonophotocatalytic properties of spindle-like CaWO_4 microcrystals synthesized by the sonochemical method, 02_2021) Vol 855.
- [16] R. Lacomba-Perales (Optical absorption of divalent metal tungstates: Correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius, 1_07 _2008) Vol 83.

- [17] (Tungstate de calcium, 30 -01 2021) .
- [18] Georges Boulon (Les solides luminescents inorganiques: un dopage réussi, 11_1999)
- [19] Y.Zhang (Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 , 15 MAY 1998) Vol 58.
- [20] Gallina Kuz Micheva (Peculiar Structural Effects in Pure and Doped Functional Single Crystals of Complex Compositions, 25_05_2020) P 51.
- [21] Hiroshi Yamagami (Electronic Structure and Fermi Surface of LaRu_2Si_2 , 1992) Vol 61.
- [22] Arioumlil Hanane (Etude ab_initio des propriétés structurales et électroniques de double tungstates $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, 10_11_2021) .
- [23] J. P. RUSSELL (The first-order Raman spectrum of calcium tungstate, 12_2002) .
- [24] Yiguo Su (Tunable Physical Properties of CaWO_4 Nanocrystals via Particle Size Control, 04_2007) .
- [25] KAZUAKI Iishi (Study of the force field of scheelite, 1975) P 58
- [26] ABA Rafik (Synthèse et propriétés structurales des matériaux double tungstates $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ et exo tungstates Lu_2WO_6 dopés terres rares, 15_11_2020) .
- [27] G. Benoît (solide state Sciences , 2011) Vol 460- 467.
- [28]: (SNDL) springer materials.
- [29] athéris davantès ((apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réaction de complexation à l'interface solide /solutio), 2015)
- [30] $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ structured and crystallizes in the tetragonal, I-4, 82)_04_05_2020.
- [31] A. Brenier, G. Boulon, "Overview of the best Yb^{3+} -doped laser crystals", J. Alloys and Compd., 323-324 (2001) 210-213.

- [32] La méthode micro Pulling down (μ -PD) (Modélisation des processus de croissance cristalline des fibres préformées) P 52_63.
- [33] Solid State Reaction - an overview | Science Direct Topics).
- [34] (BEN5668.pdf).
- [35] (Chakhmouradian A.R., Walls F. (2012) "Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more) 2012") Vol 333-340.
- [36] (Rogers E., Dorenbos P., Van der Kolk E. (2011) "Systematics in the optical and electronic properties of the binary lanthanide halide, chalcogenide and pnictide compounds: an overview." New J. Phys., 13, 093038.)
- [37] Wilfried Blanc (Propriétés de luminescence des ions de terres rares dopés dans des nanoparticules diélectriques incorporées dans une matrice vitreuse , 11_11_2015) P 19.
- [38] Boudjellal ilyas (Propriétés structurales ,optique et vibrationnelles de matériaux double tungstates $AB(XO_4)_2$ [A=Li,Na,K;B=Al,Lu;X=W,Mo], 2018) .
- [39] M. David Nicolas (Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2007).
- [40] B. Rekik, A, Berthelot (Optical properties of 2 at %(Ln^{3+}) doped $LiGd(WO_4)_2$ with Ln; Eu, Er and Tm, grown by μ -pulling down technique, 02_2020) 830.
- [41] L. Bouakacha (Etude spectroscopique d'un cristal fluorure dopé par des ions des terres rares, Mémoire de master, 2017) 04-20.
- [42] A. Birkel, A.A. Mikhailovsky, (Infrared to visible upconversion luminescence properties in the system Ln_2BaZnO_5 ($Ln = La, Gd$), 6_08_2009) .
- [43] Astrid Aron : "Croissance cristalline et caractérisation laser des monocristaux d'oxoborates non linéaires $M_4RO(BO_3)_3$ ($M=Sr, Ca$ et $R=Y, La, Gd$) dopés par les ions Yb^{3+} et/ou Er^{3+} ." (2002).
- [44] B.Rakik, M.Derbal (Yb^{3+} -doped $LiBi(WO_4)_2$ single crystals fibersgrown by micro-pulling down technique and characterization, 04_2016) 452.

- [45] Mohamed Amine HASSAIRI (Synthèse et caractérisation structurale et optique de phosphates dopés aux ions de terres rares, 2015)
- [46] Babouri Hadjer Rayene (Etude des propriétés structurales et électroniques des nanotubes Nitrure de Bore non dopé et dopé Fe, 11_11_2021) .
- [47] SOUFI ASMA (Etude théorique des modes de vibrations IR et Raman des déficits en oxygène présents dans les nanostructures SnO₂, 02_11_2020) .
- [48] T.Leininger et J.Toulouse, (Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger ,02 -2014), Vol.382-383, p.13.
- [49] Bouamra Faiza (Etude théorique des propriétés structurales ,électroniques et magnétiques des agrégats de rhodium rhn et adhérents sur les couches minces de l'oxyde d'étain SnO₂(110), 2014) .
- [50] Douglas Hartree (English mathematician and physicist who worked in numerical, 1927) .
- [51] J.c.slater (Atomic Shielding Constants, 1_07_1930) Vol 36- 57.
- [52] P. Kireev (La physique des semi-conducteurs 1975) P 728.
- [53] Grafiati (Méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT), 04_06 2021) .
- [54] N. E. Christensen, I. Gorezyca (first Principe approach to material and nanosystem properties, computer physics communications 2009) 180.
- [55] W. Khon, L. J. Sham (Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, 15_11_1965) 140.
- [56] Herring. C, Rado (Magnétisme Science Direct, 1963) .
- [57] Cleydson B. R. Santos, Cleison C. Lob (Application of Hartree-Fock Method for Modeling of Bioactive Molecules Using SAR and QSPR Computational Molecular Bioscience , 14_03_2014) Vol 542-554.

[58] R. S. Mullikan, J. Chem (Density Functional Theory Study of Exohedral Carbon Atoms Effect on Electrophilicity of Nicotine: Comparative Analysis Computational Chemistry, 29_01_2016) 1833-1840.

[59] « CRYSPLOT »; http://crysplot.crystalsolutions.eu/page_geom_structure_jsmol.html

[60] Originlab « <https://www.originlab.com/> »

[61] R.Lacomba parale (optical absorption of divalent metal tungstates correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius) 2008, Vol 83.

[62] Shannon radii (Data base of ionic radii).