

N°d'ordre :

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Filière : Physique

Spécialité : Physique computationnelle

Par :

OULD MOUSSA Mawloud

Thème :

Etude des propriétés électroniques des alliages de type
 $Zr_{(x)}Si_{(1-x)}O_2$



Thèse soutenue le/..../2023 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	AMARA Kadda	Pr.	Université de Saida – Moulay Tahar	Président
02	KOUIDRI Smain	MCA	Université de Saida – Moulay Tahar	Rapporteur
03	ELKEURTI Mohammed	Pr.	Université de Saida – Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	DJAAFRI Tayeb	Pr.	Université de Saida – Moulay Tahar	Examineur
05	DAHMANE Fethallah	Pr.	Université de Tissemsilt	Examineur
06	MOKHTARI Mohamed	MCA	Université de Tissemsilt	Examineur
07	RACHED Habib	Pr.	Université de Chlef–Hassiba Ben bouali	Invité

Année universitaire 2022-2023

N°d'ordre :

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Filière : Physique

Spécialité : Physique computationnelle

Par :

OULD MOUSSA Mawloud

Thème :

Etude des propriétés électroniques des alliages de type
 $Zr_{(x)}Si_{(1-x)}O_2$



Thèse soutenue le/..../2023 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	AMARA Kadda	Pr.	Université de Saida – Moulay Tahar	Président
02	KOUIDRI Smain	MCA	Université de Saida – Moulay Tahar	Rapporteur
03	ELKEURTI Mohammed	Pr.	Université de Saida – Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	DJAAFRI Tayeb	Pr.	Université de Saida – Moulay Tahar	Examineur
05	DAHMANE Fethallah	Pr.	Université de Tissemsilt	Examineur
06	MOKHTARI Mohamed	MCA	Université de Tissemsilt	Examineur
07	RACHED Habib	Pr.	Université de Chlef–HassibaBenbouali	Invité

Année universitaire 2022-2023

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer mes sentiments de gratitude et de reconnaissances au bon Dieu le tout puissant de m'avoir guidé et éclairé le chemin.

Nous tenons à remercier très vivement monsieur le Professeur KOUIDRI Smain de m'avoir fait l'honneur de diriger ce travail. Je le remercie pour tous ses aides, apports, remarques, conseils et orientations pour finaliser cette thèse.

Je remercie monsieur ELKEURTI Mohammed, Professeur à l'université de Saida, qui a accepté de co-diriger cette thèse. Bien que nos échanges aient été plus épisodiques, ils ont à chaque fois été intenses, efficaces et toujours amicaux. Je lui adresse tous mes remerciements.

Je tiens à beaucoup remercier Mr. AMARA Kadda d'avoir accepté de nous honorer à présider le jury

Je remercie Mr. DJAAFRI Tayeb, Mr. DAHMANE Fethallah et Mr. MOKHTARI Mohamed, d'avoir accepté d'examiner ce travail

Également Je remercie Mr. RACHED Habib d'avoir accepté l'invitation et d'avoir accepté d'assister cette soutenance.

Je remercie Mr. HAID Slimane et Mr. CHEREF Oualid de l'université de Tissemsilt et Mr. GHOLAMELLAH Ben Abdellah de l'université de Tiaret pour ses conseils et orientations et pour ces remarques.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble du corps mes camarades OUADHA Smail, BALOUFA Nabil, MELIANI Sofiane, BENSLIMANE Ahmed.

MAWLOUD

DEDICACES

Ce travail est dédié à ceux et celles qui m'ont donné le goût de la recherche, et qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours. En particulier je le dédie aux membres de ma famille présents ou partis :

À mes parents.

À mes frères et sœurs

À ma chère femme et à sa famille.

À mes enfants, Mohamed, Chaima, Wassim et Tasnim.

Ce manuscrit est dédié aussi à mes amis: HAID Slimane, CHEREF Oualid, MELIANI Sofiane et BENSLIMANE Ahmed.

À tous ceux qui ont contribué, de loin ou de près, à l'accomplissement de ce travail.

Tous ceux qui me sont chers...

Abstract

Herein, we present our numerical results of $Zr_xSi_{1-x}O_2$ solid solutions (with $x=0-1$) in order to predict new tetragonal hypothetical compounds from Zircon family. We have used the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method based on the density functional theory DFT within GGA approximation as implemented in WIEN2k code to investigate the structural and optoelectronic properties of the named compounds. We have studied, in first step, the properties of the $ZrSiO_4$ compound, where the obtained results are compared to several theoretical and experimental investigations. Secondly, we have predicted new hypothetical compounds for the Zircon family $ZrSi_3O_8$ and Zr_3SiO_8 which crystallize in $I41/amd$ space group. Whatever, The chemical stability of the alloys under study were checked with both formation enthalpy and cohesive energy. Furthermore, the phonon dispersion results indicated this aspect also. The electronic properties reveals a strong p-d covalent hybridization between Zr and O. The Zr_3SiO_8 compound exhibit a large indirect band gap, while the $ZrSi_3O_8$ present a direct band gap of 2.008 eV at Γ point. The optical quantities inspired from the dielectric function calculation are also calculated and discussed in details.

Keywords: $ZrSi_3O_8$; Zr_3SiO_8 ; ab-initio study; FP-LAPW; optoelectronic properties

Résumé

Ici, nous présentons nos résultats numériques de solutions solides $Zr_xSi_{1-x}O_2$ (avec $x= 0-1$) afin de prédire de nouveaux composés hypothétiques tétragonaux de la famille Zircon. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT dans l'approximation GGA telle qu'implémentée dans le code WIEN2k pour étudier les propriétés structurelles et optoélectroniques des composés nommés. Nous avons étudié, dans un premier temps, les propriétés du composé $ZrSiO_4$, où les résultats obtenus sont comparés à plusieurs investigations théoriques et expérimentales. Deuxièmement, nous avons prédit de nouveaux composés hypothétiques pour la famille $ZrSi_3O_8$ et Zr_3SiO_8 qui cristallisent dans le groupe d'espace $I41/amd$. Quoi qu'il en soit, la stabilité chimique des alliages étudiés a été vérifiée à la fois avec l'enthalpie de formation et l'énergie de cohésion. De plus, les résultats de dispersion des phonons ont également indiqué cet aspect. Les propriétés électroniques révèlent une forte hybridation covalente p-d entre Zr et O. Le composé Zr_3SiO_8 présente une large bande interdite indirecte, tandis que le $ZrSi_3O_8$ présente une bande interdite directe de 2,008 eV au point Γ . Les grandeurs optiques inspirées du calcul de la fonction diélectrique sont également calculées et discutées en détail.

Mots-clés: $ZrSi_3O_8$; Zr_3SiO_8 ; étude ab initio; FP-LAPW ; propriétés optoélectroniques

ملخص

هنا ، نقدم نتائجنا العددية لل محاليل الصلبة $Zr_xSi_{1-x}O_2$ (مع $x = 0-1$) للنتبؤ بمركبات عائلة الزركون الافتراضية الرباعية الزركون. استخدمنا طريقة الموجة المستوية الخطية (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية DFT في تقريب GGA كما هو مطبق في برنامج WIEN2k لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية الضوئية للمركبات المسماة. درسنا أولاً خصائص المركب $ZrSiO_4$ ، حيث تمت مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها بالعديد من التحقيقات النظرية والتجريبية. ثانياً ، توقعنا مركبات جديدة لعائلة $ZrSi_3O_8$ و Zr_3SiO_8 التي تتبلور في مجموعة الفضاء $I41 / amd$. قد تم فحص الثبات الكيميائي للسبائك المدروسة مع كل من المحتوى الحراري للتكوين والطاقة ال تماسك. علاوة على ذلك ، أشارت نتائج تشتت الفونون أيضاً إلى هذا الجانب. تكشف الخصائص الإلكترونية عن تهجين تساهمي قوي p-d بين Zr و O. يُظهر مركب Zr_3SiO_8 فجوة نطاق غير مباشرة واسعة ، بينما يُظهر $ZrSi_3O_8$ فجوة نطاق مباشرة تبلغ 2.008 فولت. تم أيضاً حساب الكميات الضوئية المستوحاة من حساب الدالة العازلة ومناقشتها بالتفصيل.

الكلمات المفتاحية: $ZrSi_3O_8$ ؛ Zr_3SiO_8 ؛ دراسة المبدأ الأول؛ FP-LAPW ؛ الخصائص الكهروضوئية

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
Références	3

Chapitre I: Présentation physico-chimique de nos matériaux étudiés

I.1 Le zircon	4
I.2 Etymologie du nom zircon.....	4
I.3 Quelques propriétés physiques et morphologie du zircon	4
I.4 Formation de zircon et géologie	6
I.5 Niveau de radiation et datation en utilisant des isotopes de zircon	6
I.6 Utilisation dans l'énergie nucléaire	7
I.7 Géologie du zircon	7
I.8 Utilisation dans le domaine de la microélectronique.....	8
I.9 Différentes applications technologiques	9
I.10 Critères de sélection des oxydes High-k dans la microélectronique	9
I.11 Stabilité thermodynamique et cinétique par rapport au silicium	10
I.12 Largeur de bande interdite et constante diélectrique	10
I.13 Etat de cristallisation et stabilité des phases	11
Références	13

Chapitre II: Méthodes de calcul

II.1 Formulation	16
II.1.1 Base localisée autour d'un site atomique	17
II.1.2 Base délocalisée.....	17
II.2 Résolution de l'équation de Schrödinger	17
II.2.1 Procédure classique	17
II.2.2 Identification des différentes contributions présentes dans l'hamiltonien	19
II.2.3 Approximation orbitale	21
II.2.4 Principe variationnel.....	21
II.3. Méthodes de calcul	23

II.3.1 Méthode des électrons presque libres	23
II.3.2 Méthode des Ondes planes (O. P. W.).....	24
II.3.3 Méthode du pseudopotentiel.....	25
II.3.3.1 Concept du pseudopotentiel	28
II.3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory DFT).....	29
II.3.4.1 Méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves)	32
II.3.4.2 Méthode FP-LAPW	34
II.4 : Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	36
II.5 : Wien2k	36
II.5.1 : Les principaux programmes du code Wien2k	37
II.5.2 : L'organigramme du code WIEN2K	37
II.6 Théorie de la Densité Local(LDA)	39
II.7 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	39
References	41

Chapitre III: Résultats et discussions

Introduction	43
III.1 Les détails du calcul	43
III.2.1 Propriétés structurales et stabilité thermodynamiques	44
III.2.2 Propriétés électroniques	49
III.2.2.1 Structure de bandes et densité d'état.....	49
III.2.2.2 La densité de charge	53
III.2.3 Les propriétés optiques	54
III.2.3.1 La fonction diélectrique	56
III.2.3.2 Le coefficient d'absorption	57
III.2.3.3 Indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$	58
III.2.3.4 Réflectivité $R(\omega)$ et fonction de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$	58
References	60
Conclusion générale	62

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Les zircons sont utilisés en joaillerie.....	5
Figure I.2: Cristal de zircon.	5
Figure I.3: Chronologie de formation du zircon, de la thorite, du xénotime et de la coffinite.	6
Figure I.4: Utilité de zircon dans la datation.....	7
Figure I.5 : les gisements de zircon dans le monde.....	8
Figure I.6 : Le nombre de transistors par unité de surface double en moyenne tous les 2 ans.	9
Figure I.7: largeur de la bande interdite en fonction de la constante diélectrique statique des oxydes de grille potentiels [30].	11
Figure II.1 : Passage d'un problème à N noyaux et M électrons à un problème à N électrons.	20
Figure II.2 : Fonction d'onde, densité électronique et potentiel vrais comparés à ceux considérés dans la méthode du pseudo potentiel	27
Figure II.3 : Présentation de la densité électronique.	30
Figure II.4 : Le premier théorème de Hohenberg et Khon.....	30
Figure II.5: Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon.....	31
Figure II.6 : L'approximation du potentiel Muffin-tin.....	35
Figure II.7 : Régions de calcul de l'approximation du potentiel Muffin-tin.....	35
Figure II.8 : Organigramme du code WIEN2K.	38
Figure III.1: Structure cristalline de (a) $ZrSi_3O_8$, (b) $ZrSiO_4$ and (c) Zr_3SiO_8	45
Figure III.2: Optimisation des volumes pour les composés $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 utilisant l'approximation GGA.....	46
Figure III.3: Courbes de dispersion des phonons pour $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 à pression ambiante.	48
Figure III.4: Structure de bande et densités totales / partielles d'état (TDOS / PDOS) du composé $ZrSi_3O_8$ en utilisant l'approximation GGA.	49
Figure III.5: Structure de bande et densités totales / partielles d'état (TDOS / PDOS) du composé $ZrSiO_4$ en utilisant l'approximation GGA.	50
Figure III.6: Structure de bande et densités totales / partielles d'état (TDOS / PDOS) du composé Zr_3SiO_8 en utilisant l'approximation GGA.	51

Figure III.7: Énergie d'écart par rapport aux concentrations x.....	53
Figure III.8: Densités de charge des composés $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 en utilisant l'approximation GGA.....	54
Figure III.9: Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 en utilisant l'approximation GGA.	57
Figure III.10: Variation de : (a)coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, (b) indice de réfraction $n(\omega)$,(c)coefficient d'extinction $k(\omega)$, (d)réflectivité $R(\omega)$, et (e)perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 en utilisant l'approximation GGA.....	59

LISTE DES TABLEAUX

Encadré 1 : Quelques symboles utilisés	18
Encadré 2 : Unités utilisés.....	19
Table III-1: Paramètres de réseau calculés $a(\text{Å})$, $c(\text{Å})$, module de masse B (GaP), dérivée de la masse B_p , énergie de cohésion $E_{\text{Coh}}(\text{eV})$ en utilisant l'approximation GGA. $^*\Delta H$ calculé en utilisant l'approximation généralisée du gradient Perdew-Burk-Ernzerhof 2006 pour les solides. ...	47
Tableau III-2 : Bande interdite calculée et nature de nos composés ZrSi_3O_8 , ZrSiO_4 et Zr_3SiO_8 , en utilisant l'approximation GGA.	52
Tableau III-3 : Constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(0)$, indice de réfraction statique $n(0)$ et coefficient de réflectivité statique $R(0)$ pour les composés ZrSi_3O_8 , ZrSiO_8 et Zr_3SiO_8	57

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Dans ce travail de thèse, je me suis consacré à étudier les propriétés électroniques des alliages de type $Zr_{(x)}Si_{(1-x)}O_2$. Ce type de sujet appartient à la spécialité physique computationnelle de l'université de Saida. Bien que ces alliages soient purement matériaux, son traitement via la simulation numérique nous donne toutes les informations possibles sur son comportement. D'ailleurs cette simulation numérique prédit, et a la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel matériau et elle est susceptible même de remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables à l'état actuel dans les laboratoires [1]. Alors, les alliages à base de zircon sont des matériaux indispensables pour la technologie actuelle via leurs diverses applications non seulement dans le domaine électronique mais aussi dans l'industrie métallurgique et l'industrie chimique a poussé plusieurs groupes de chercheurs expérimentaux et théoriques de s'investir [2-5]. Leur composé binaire de base l'oxyde de zirconium (ZrO_2) est utilisé pour fabriquer un système catalytique pour la conversion souhaitée du dioxyde de carbone et autres composés chimiques [2].

La combinaison des composés ZrO_2 et SiO_2 nous amène à pouvoir découvrir certains composés ternaires. Dans ce contexte on trouve d'un côté le candidat le plus familiarisé $ZrSiO_4$ qui se cristallise suivant deux phases selon la valeur de la pression, la première est la phase zircon à pression ambiante (à basse pression) et la seconde lorsqu'elle est comprimée sous pression hydrostatique, elle se transforme en phase scheelite. Le $ZrSiO_4$ de type scheelite a été synthétisé pour la première fois par Reid et Ringwood [6] et a été confirmé par Liu [7] à une pression allant jusqu'à 20 GPa à faible coefficient de dilatation thermique [8] ces propriétés utiles en font un bon candidat pour les dispositifs à haute température et les revêtements protecteurs anti-oxydation [9-11]. D'autre part, la mesure des propriétés optiques montre que le $ZrSiO_4$ a une permittivité diélectrique élevée (de l'ordre de 7,9 à 13), un indice de réfraction élevé (de l'ordre de 1,93 à 2,01) et présente une forte dispersion qui en font un opacifiant privilégié pour l'industrie de la glaçure céramique [12], ces caractéristiques importantes peuvent être utilisées pour fabriquer des dispositifs électroniques afin d'éviter le courant tunnel direct induit par la minimisation continue des dispositifs semi-conducteurs à oxyde métallique complémentaires [13]. L'intérêt le plus apparent sur ce composé est la présence d'atome de Si qui les rend interfacés avec le système de silicium avec une grande stabilité [14].

Dans l'autre côté on trouve aussi des alliages de type Zr_3SiO_8 et $ZrSi_2O_6$ qui présentent des structures cristallines stables ou métastables. Bien que ces alliages ont un caractère de liaison ionique important, un indice de réfraction élevé (~ 2,4) et une constante diélectrique plus élevée par rapport aux autres matériaux à base de Zr et sont des isolants mais leur réalisation devienne hypothétique [1-2].

Revenons à notre simulation numérique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ou l'étude des propriétés physiques de ces variétés de matériaux nous amène à de bons résultats sur le point de vue estimation et la conformité à donné expérimentales[2,8,16]

Nous concentrons notre étude sur la détermination des propriétés structurales et optoélectroniques des alliages $Zr_xSi_{1-x}O_2$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 . Dans un premier temps, nous prenons le composé potentiel $ZrSiO_4$ et nous les considère comme référence et en faisant varier le taux stœchiométrique x , nous prédisons de nouveaux composés tétraonaux hypothétiques tel que $ZrSi_3O_8$ et Zr_3SiO_8 , où nous concentrons également notre attention pour trouver la structure la plus stable à travers le calcul de l'énergie totale de l'état fondamental via sa minimisation, la stabilité thermodynamique et la stabilité dynamique. Dans un second temps, nous étudions leurs propriétés optoélectroniques dans le but de connaître leurs applications potentielles.

Notre travail est divisé en trois parties, la première est consacrée à donner une vision sur les composés à étudier, la seconde est focalisé aux méthodes de calculs de la structure électronique de n'importe quel composé et la troisième est le fruit de ce travail qui entoures les principaux résultats et discussions et qui présente notre article publié en 2022.

Enfin nous finalisons notre travail par une conclusion.

Références

- [1] S. Kouidri Polycopie Méthodes de calcul de la structure électronique (2016) **93** pages.
- [2] Jin Zhang, Qingfeng Zeng, Artem R. Oganov, Dong Dong, Yunfang Liu, Physics Letters **A378** (2014) 3549–3553. S. Kouidri Polycopie Méthode de calcul de la structure électronique (2016) **93** pages.
- [3] K. Tanabe and T. Yamaguchi, Catalysis Today **20** (2)(1994) 185–197.
- [4] G. Orange, G. Fantozzi, F. Cambier, C. Leblud, M. Anseau, A. Leriche, J. Mater. Sci. **20** (1985) 2533–2540.
- [5] B.E. Burakov, J.M. Hanchar, M.V. Zamoryanskaya, V.M. Garbuzov, V. A. Zirlin, Radiochimica Acta **90** (2) (2002) 95–97.
- [6] Lj. Kljajević, B. Matović, A. Radosavljević-Mihajlović, M. Rosić, S. Bosković, A. Devečerski, Journal of Alloys and Compounds **509** (5) (2011) 2203–2215.
- [7] Hindam H, Whittle DP. 1982. Oxide Met-als 18:245.
- [8] Mutasim Z, Rimlinger C, Brentnall W. 1997. Am. Soc. Mech. Eng. GT-531:1–10.
- [9] D. R. Clarke and C. G. Levi, Annu. Rev. Mater. Res. **33** (2003) 383–417.
- [10] G. Orange, G. Fantozzi, F. Cambier, C. Leblud, M. Anseau, A. Leriche, High temperature mechanical properties of reaction-sintered mullite/zirconia and mul-lite/alumina/zirconia composites, J. Mater. Sci. **20**(7) (1985) 2533–2540.
- [11] J.F. Shackelford, W. Alexander, CRC Materials Science and Engineering Hand-book, CRC Press, 2010.
- [12] D.C. Cranmer, Fibercoating and characterization, Am. Ceram. Soc. Bull. **68**(2) (1989) 415–419.
- [13] Jinpeng Feng, Deping Chen, Wen Ni, Shuqin Yang, Zijun Hu, Journal of Non-Crystalline Solids **356** (2010) 480–483.
- [14] D.J. Cherniak, W.A. Lanford, F. J. Ryerson, Geochimica et Cosmochimica Acta **55** (6) (1991) 1663–1673.
- [15] W.J. Qi, R. Nieh, E. Dharmarajan, B.H. Lee, Y. Jeon, L. Kang, K. Onishi, J.C. Lee, Ultrathin zirconium silicate film with good thermal stability for alternative gatedielectric application, Appl. Phys. Lett. **77**(11) (2000) 1704–1706.
- [16] A. Meldrum, L. A. Boatner and R. C. Ewing, Phys. Rev. Lett. **88**(2001) 025503–025506.

CHAPITRE I :

*PRESENTATION PHYSICO-CHIMIQUE DE
NOS MATERIAUX ETUDIES*

Introduction

La physique des matériaux a contribué d'une façon satisfaisante dans la révolution technologique dans tous les domaines notamment dans la communication, la santé et l'astronomie, ce qui a rendu la vie quotidienne plus facile et moderne bien que les industrielles multiplient la demande et exigent de nouveaux matériaux performants. Ceci repose sur la relation entre les propriétés physiques et chimiques, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent d'où l'orientation vers la recherche d'autres matériaux à propriétés uniques qui nous guident vers de nombreuses applications technologiques. Nous avons choisi dans ce travail les fameux éléments chimiques tel que : Zr, Si et O nous en donnerons ici un bref aperçu point de vue nom, structure et leurs utilités [1,2].

I.1 Le zircon

Le zircon est un minéral du groupe des silicates et sous-groupes des néo-silicates. Sa formule chimique est : $ZrSiO_4$ (Silicate de zirconium naturel). Ce dernier se cristallise dans le système cristallin tétragonal dans la classe cristalline (4/m 2/m 2/m). Il contient des impuretés et divers corps ou minéraux. En 1935, Boitet[1] estimait que le zircon contenait environ 66.71% de zircone (ZrO_2) et 33,05% de silice (SiO_2) et d'après Rosler[2] cette structure peut, dans certains cas, contenir jusqu'à 30% d'oxyde d'hafnium (HfO_2), 12% d'oxyde de thorium (ThO_2) ou 1.5% d'oxyde d'uranium (UO_2)

I.2 Étymologie du nom zircon

L'arbre généalogique présente l'évolution des termes liés au nom zircon, en partant du grec huakinthos, en passant par le latin hyacinthus, au XI^e siècle Hyacinthe en français et yaqut en arabe. Le XIII^e siècle jagonce et au milieu du XVII^e siècle en anglais jargon pour la variété incolore. en arabe Zarkun (cinabre), percanZargun et zircon en XVIII^e siècle[3,4].

I.3 Quelques propriétés physiques et morphologie du zircon

Les spécimens transparents sont utilisés en joaillerie (voir figure 1) pour des utilisations similaires à celles du diamant[4-9]. Les zircons ont une couleur naturelle qui varie du doré, à rouge brun il peut être jaune, vert, bleu et naturelle chauffées aussi incolore, bleu clair, jaune. La couleur de zircon brun (ou frappé) peut être modifiée par traitement thermique [10,11] et passer selon le degré de chauffage à translucide bleu ou dorée.

Il ne faut pas confondre entre le nom zircon et la zircone qui est l'oxyde de zirconium de composition ZrO_2 . Car le terme de zircon est utilisé à tort pour désigner la zircone. La zircone à l'état naturel est extraite industriellement pour servir de substitut peu onéreux au diamant. le zircon a une densité qui varie de 3.9 à 4.8, son indice de réfraction allant entre 1.78 et 1.91 pour les zircons bas (métamictes) et entre 1.92 et 1.99 pour les zircons hauts, dont le processus de désintégration lié

aux isotopes radioactif n'a pas ou peu débuté. Sur l'échelle de Mohs il présente une dureté entre 6.5 pour les zircons métamictes (bas) et 7.5 pour les zircons hauts (nom métamictes).



Figure I.1: Les zircons sont utilisés en joaillerie [5]

La morphologie du zircon est due à la nature et les conditions de cristallisation des roches où il apparaît (voir figure 2), possède la forme d'un prisme carré terminé à chaque extrémité par une pyramide à base carré ou combinaison de pyramide superposées. L'habitus du cristal est prismatique. Il peut montrer un effet "œil de chat" sur les pierres taillées en cabochon. Les zircons atteignent une taille entre 100 et 300 μm , dans les roches granites. Ils peuvent avoir la taille de plusieurs centimètres dans les pegmatites ou dans les alluvions.



Figure I.2: Cristal de zircon.

I.4 Formation de zircon et géologie

Le zircon est un minéral commun et répandu dans la nature, il se produit dans une grande variété de roches magmatiques soit à l'état primaire métamorphiques ou à l'état hérite (des roches sédimentaires). Le minéral zircon se forme pendant la genèse de roches plutoniques communes, principaux constituants les granites et les roches alcalines. Le zirconium, l'Hafnium, et l'Uranium sont fixés dans la croûte de la terre pendant les dernières étapes d'activité magmatique, et cristallisent sous forme d'orthosilicates et d'oxydes [12-15].

Plusieurs études effectuées [13-15] indiquent que le zircon cristallise en premier suivi par la thorite, tandis que le Xénotime cristallise plus tard (voir figure 3). La superposition de ces phases conduit à la formation de solutions solides entre les pôles purs zircon, thorite et xénotime [15]. Ces minéraux sont formés dans des conditions hydrothermiques, après le refroidissement des liquides magmatiques. Pointer et Ashworth [13] ont réalisés plusieurs études en étudiant des échantillons du système thorite-coffinite-zircon provenant d'un granite de Ririwai (Nigeria) et par Kamineni et al [14] sur la thorite d'Atikokan (Canada) qui a démontré la formation de la thorite dans des conditions hydrothermales en dessous de 400°C après la cristallisation du zircon.

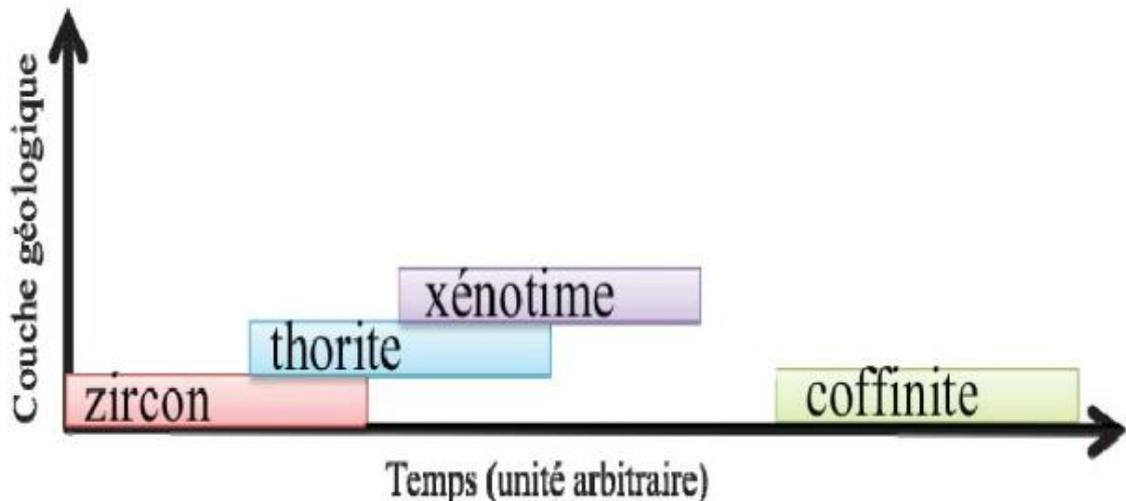


Figure I.3: Chronologie de formation du zircon, de la thorite, du xénotime et de la coffinite [13].

I.5 Niveau de radiation et datation en utilisant des isotopes de zircon

Les grands cristaux trouvés dans les pegmatites granitiques contiennent des inclusions radioactives (Faucault 2007) [16], ils peuvent contenir des remplacements isomorphiques, des traces d'Uranium, de Thorium et de l'Hafnium. Le zircon résiste à l'altération [10] et au métamorphisme, ce qui le rend très utile dans la datation (voir figure 4). Les plus anciens zircons avec un âge estimé à 4,4 milliards d'années ont été trouvés en Australie occidentale. Ils sont des fragments de roches les plus âgés de la terre trouvés en 2014 [11].

Le zircon est un minéral de choix pour la datation par les méthodes radiochronologiques basée sur la détermination des rapports entre Th/U ou Pb/U. la radioactivité naturelle se crée par la désintégration de trace telles que l'uranium en radon.

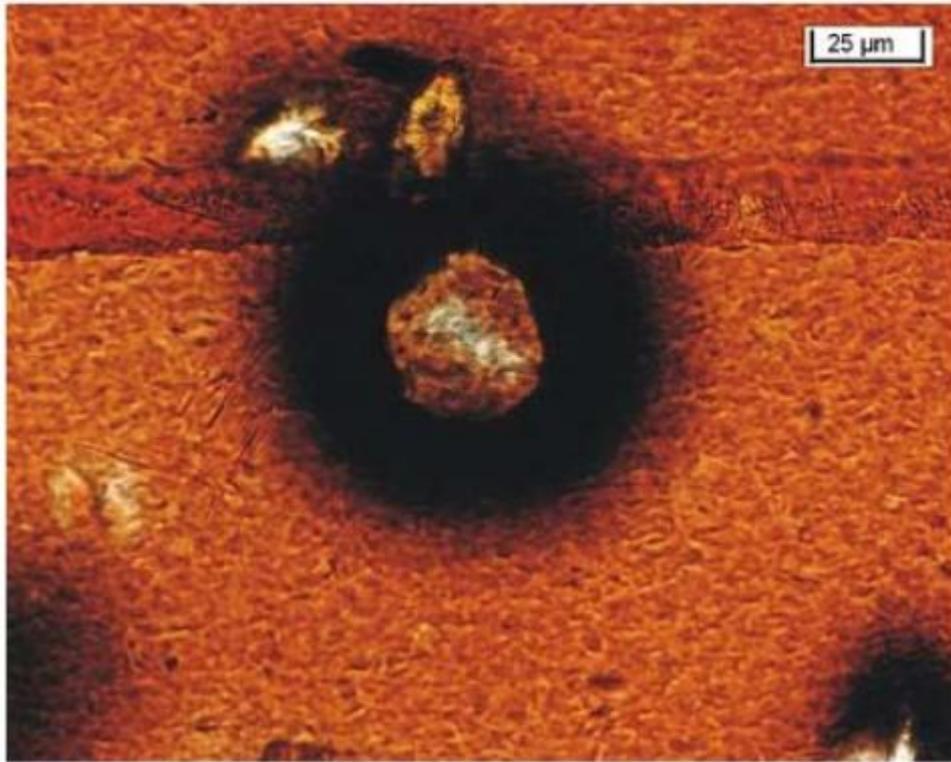


Figure I.4:Utilité de zircon dans la datation[10]

I.6Utilisation dans l'énergie nucléaire

Le verre de zircon est employé comme sarcophage de déchets radioactifs comme le plutonium. Le zircon est le principale minerai de zirconium et de hafnium utilisé tous les deux dans les réacteurs nucléaires mais pour des raisons opposées, le premier est transparent aux neutrons, le deuxième les absorbe[17,18].

I.7Gitologie du zircon

Les zones ou on trouve du zircon sont planétaires,on rencontre les zircons de qualité gemmele plus souvent dans les alluvions métallifères comme à Uralla,Sapphire, Inverll et d'autres endroits en nouvelle, New South Wale, Ausralie Webster1970 [19]. Les zircons possédant des cristaux avec des formes définies est un lustre très brillant sont trouvés dans les montagnes d'Ilmen au sud de l'Oural. Le Sri Lanka, fournit depuis plus de 2000 ans ou on nommait la petite ville qui en sortait une importante quantité « le diamant de Matara ». La région des hauts plateaux située sur la frontière du Laos du Cambodge et de la Thaïlande est un important producteur de zircons gemmes qui subissent systématiquement à Bangkok un traitement thermique. Les zircons du Harts Range des Territoires du Nord, Australie sont exploités pour la taille. Les alluvions les plus riches

en zircons se trouvent en Inde, aux Etats -Unis, en Australie, à Ceylan ou en Afrique du Sud (voir figure 5). Zircon de qualité industrielle est extrait de gisements terrestres et maritimes d'origine alluviale dans de nombreuses régions du monde Australie, Afrique de sud, la Chine, l'Indonésie, le Mozambique, le Brésil, et le Kenya.



Figure I.5: les gisements de zircon dans le monde [19]

I.8 Utilisation dans le domaine de la microélectronique

Pour assurer l'augmentation des performances des circuits décrite par la loi de Moore [20] n'étant plus suffisantes on diminue les dimensions géométriques des transistors (figure 6), ce qui a entraîné la mise en œuvre de nouveaux matériaux comme les matériaux high- κ dotés de propriétés supérieures à celles des matériaux classiques (la silice) [21,22].

Donc, l'expression high- κ dielectrics (ou bien diélectriques à grande permittivité), utilisée couramment dans le monde de la microélectronique, désigne une famille de matériaux isolants de grande constante diélectrique ou permittivité κ , envisagés pour remplacer la silice ($\kappa > 3,9$) dans les dispositifs de la nanoélectronique. Selon la tendance indiquée par la loi de Moore, l'implémentation de ces matériaux résulte de stratégies développées pour poursuivre la miniaturisation des composants de la microélectronique. Pour les chercheurs, l'implication de ce type de matériaux n'était pas aussi simple, et ça nécessita une décennie de travaux, jusqu'à où ils ont abouti à la mise au point de matériaux à base d'oxyde d'hafnium (HfO_2) [23,24], puis de ses alliages, notamment le silicate (HfSiO_x).

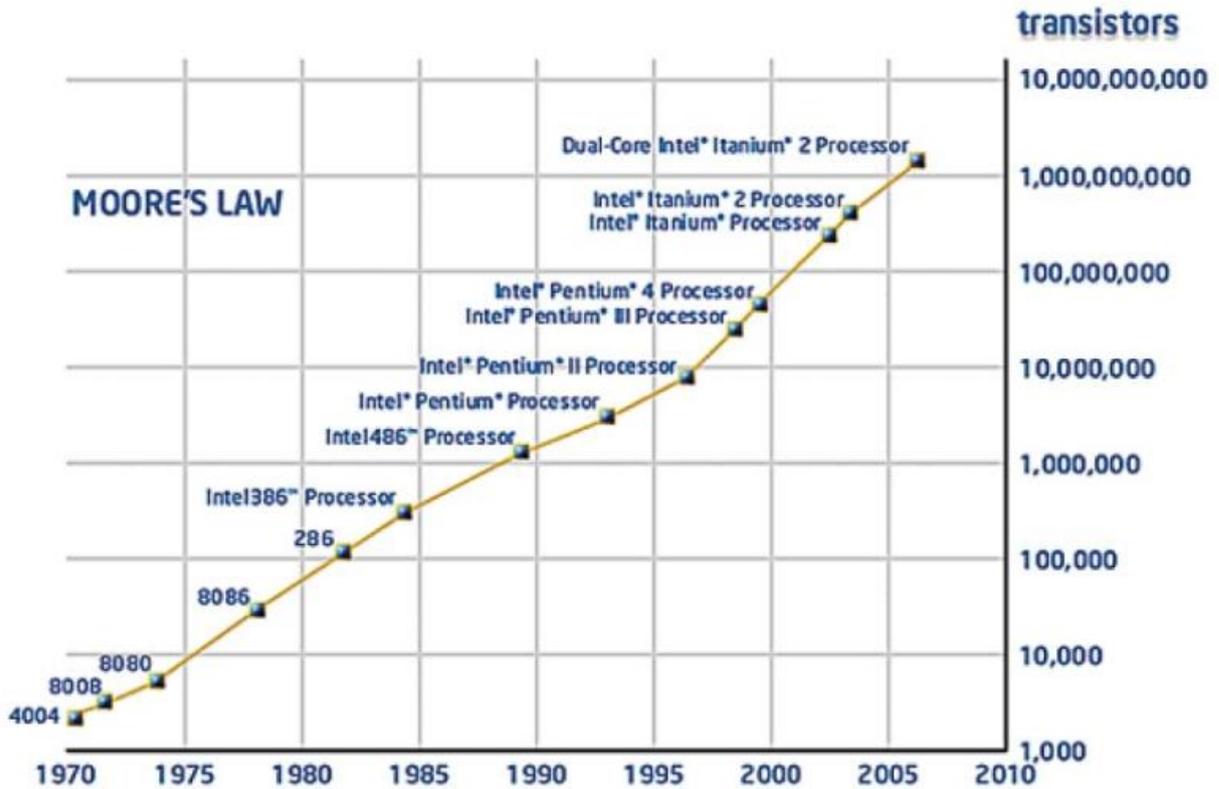


Figure I.6: Le nombre de transistors par unité de surface double en moyenne tous les 2ans[20].

I.9 Différentes applications technologiques

Il y a deux principaux domaines d'application dans lesquels les diélectriques à grande permittivité sont impliqués les technologies de l'information et de la santé. Dans les deux cas, le diélectrique est dans des structures à trois couches constituant des cellules capacitives[25,27], il peut être pris en sandwich entre un métal et un semiconducteur (MIS = MetalInsulatorSemiconductor), ou entre deux métaux (MIM = MetalInsulatorMetal)[28-29], comme il permet :

- de moduler la concentration des porteurs du semiconducteur adjacent dans un transistor à effet de champ (MOS-FET = MetalOxideSemiconductor Field Effect Transistor).
- le stockage des charges pour des applications mémoires vives dynamiques (DRAM = DynamicRandom Access Memory).
- Ou d'isoler des pièges de charge discrets dans les mémoires non volatiles (NVM = Non Volatile Memory).

I.10 Critères de sélection des oxydes High-k dans la microélectronique

Les critères de sélection des oxydes High-k candidats au remplacement de la silice comme oxyde de grille dans les structures CMOS sont définis par un consortium, fixant chaque année, une feuille de route appelée ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). Les

diélectriques de grille doivent remplir un certain nombre de critères, notamment par rapport au substrat de silicium. Les propriétés à considérer pour la sélection de l'oxyde High-k sont les suivantes :

- La permittivité diélectrique (k).
- La discontinuité et l'alignement des bandes par rapport à celle du silicium (Offset=1 eV)
- Les taux de défauts.

I.11 Stabilité thermodynamique et cinétique par rapport au silicium

Le plus important paramètre à prendre en compte pour le choix de l'oxyde de grille et sa stabilité thermodynamique vis-à-vis du substrat et de la grille. En effet, une éventuelle réaction de l'oxyde avec le silicium à haute température, durant le traitement thermique (procédés de recuit) ou le dépôt, conduirait par exemple pour un oxyde binaire MO_2 , à la formation d'une couche interfaciale de silice, silicate ou siliciure selon les réactions. Les oxydes candidats potentiels doivent donc posséder une chaleur de formation plus grande que celle de SiO_2 .

Des études antérieures[21-22] ont permis d'identifier une série d'oxydes présentant une bonne stabilité thermodynamique vis-à-vis du silicium. Ces travaux restreignent la liste des oxydes potentiellement candidats aux oxydes formés à partir de certains éléments des colonnes II, III et IV du tableau périodique. Ces oxydes sont Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 et certains lanthanides tels que PrO_2 , Gd_2O_3 et Lu_2O_3 . En plus, l'oxyde de grille doit a priori avoir une structure cristalline compatible avec celle du silicium. Le désaccord de maille entre l'oxyde et le silicium doit naturellement être le plus faible possible ($< 3\%$)[23].

I.12 Largeur de bande interdite et constante diélectrique

Dans la structure de bandes des matériaux diélectriques, la valeur de la largeur de bande interdite doit être la plus grande possible ($E_g = 5.7-6.0$ eV) pour assurer le caractère isolant du diélectrique. Cependant, comme cette valeur a une relation inverse avec la constante diélectrique ($10 < \kappa < 40$), un compromis entre ces deux grandeurs est à considérer (Figure 8).

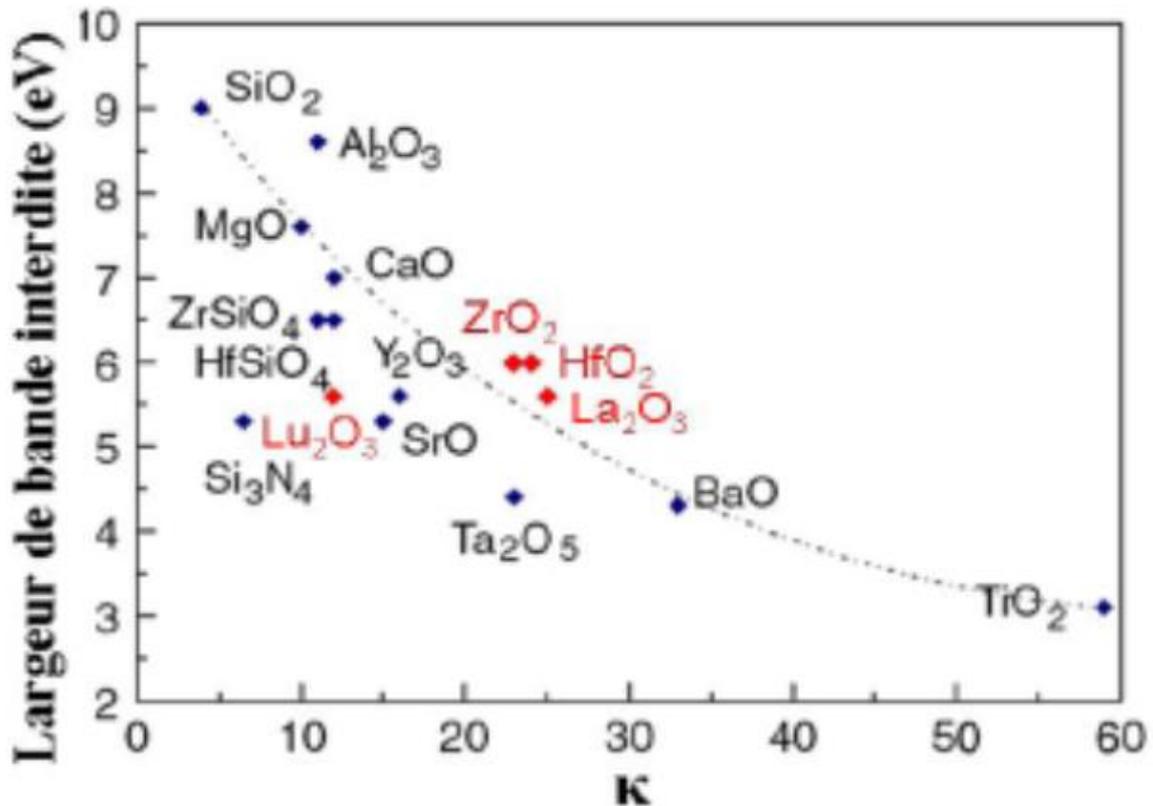
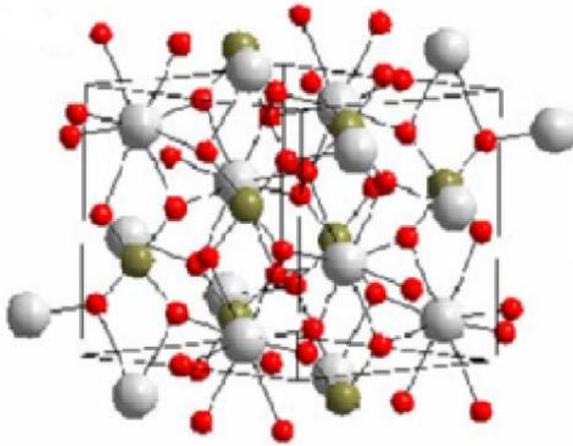


Figure I.7: largeur de la bande interdite en fonction de la constante diélectrique statique des oxydes de grille potentiels [30].

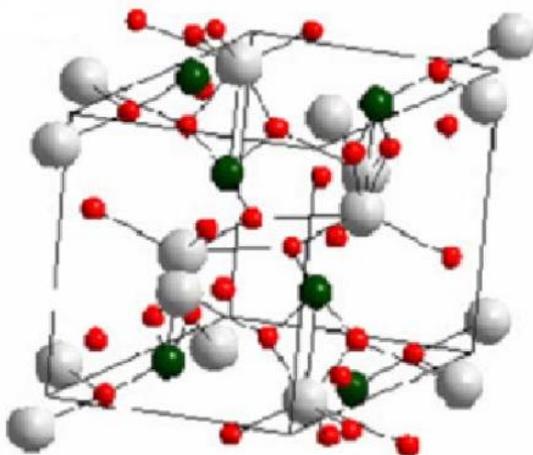
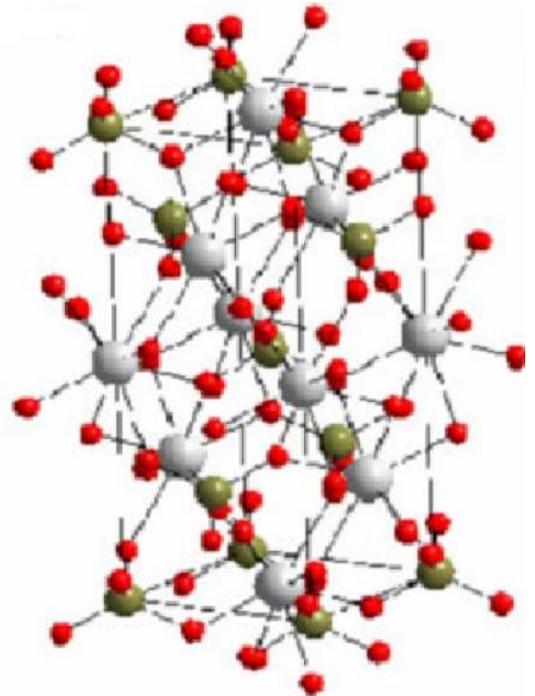
I.13 Etat de cristallisation et stabilité des phases

Les matériaux high-k de type orthosilicates ABO₄ (A=Zr, Hf, Th... et B= Si, Ge) possèdent plusieurs formes allotropiques [31-32]. On lui connaît trois phases à différentes pression: la scheelite existe à pression 23GPa, qui a une structure quadratique centrée (body centered tetragonal), appartient au groupe spatial I41/a, l'huttonite qui est une structure monoclinique appartenant au groupe spatial P21/n, et finalement le zircon qui a aussi une structure tétragonale centrée avec un groupe spatial noté I41/amd (N°.141). Dans la structure zircon chaque atome M= Zr, Hf est lié à huit atomes d'Oxygènes tandis que chaque atome Si ou Ge est lié à quatre atomes d'Oxygène, et de sorte que chaque atome d'oxygène O est lié à deux atomes de M=Hf, Zr et un des atomes de Si.



⇐La structure Zircon

La structure Sheelite⇒



⇐La structure Huttonite

Figure I.9: les trois phases cristallines des Orthosilicates (ABO_4 avec $A=Zr, Hf$, $B=Si, Ge$).

Références

- [1] A. Boitet, « Traité pratique du bijoutier-joaillier », Librairie Garnier Frères, Paris, p- **312**, (1935-1946).
- [2] H. J. Rösler, « Lehrbuch der Mineralogie », Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 5eme éd., ISBN **3-342-00288-3** (1991).
- [3] P. Bariand, J.P. Poirot, Larousse des pierres précieuses. Larousse, France, **285** pages (1998).
- [4] F.H. Forestier, « Histoire d'un des gisements de gemmes le plus anciennement connu d'Europe Occidentale: saphirs, grenats et hyacinthes du Puy-en Velay (43)(le Riou Pezzouilloux , commune d'Espaly -Saint - Marcel). L'éveil de la haute Loire , Le Puy – en Velay. **75** pages (1993).
- [5] Hanchar & Hoskin, Zircon. Rev. Mineral. Geochem., **53**, 500 (2003)
- [6] D. J. Cherniak, E. B. Watson, Pb diffusion in zircon. Chemical Geology **172**, 5-24 (2000)
- [7] A. N. Halliday, Nature **409**, 144-145 (1999).
- [8] K. Mezger et E. J. Krogstad, Interpretation of discordant U-Pb zircon ages: An evaluation, Journal of metamorphic Geology **15**, 127-140 (1997)
- [9] J. P. Pupin, Zircon and Granite petrology. Contrib. Mineral. Petrol. **73**, 207-220, (1980)
- [10] Dictionnaire de géologie, Foucault et Raoult, 6e édition, Dunod, 2005
- [11] http://www.lemonde.fr/sciences/article/2014/02/24/le-plus-ancien-matériau-terrestre-a-4-4-milliards-d-années_4372019_1650684.html
- [12] J.A. Speer, P.H. Ribbe, Mineral. Soc. Am., Rev. Min. **5**, 113-135 (1980).
- [13] C. M. Pointer, J. R. Ashworth, R.A. Ixer; Mineral. Petr. **38**, 245-262 (1988).
- [14] D. C. Kamineni, R. J. Lemire; Chem. Geol. **90**, 133-143 (1991).
- [15] Z. Johan, V. Johan; Mineral. Petr. **83**, 113-150 (2005).
- [16] A. Foucault Guide du géologue amateur. Dunod, Paris, P-**250** (2007).
- [17] G. Vavra, “On the kinematics of zircon growth and its petrogenetic significance: a cathodoluminescence study”. Contrib. Mineral. Petrol. **106**, 90-99, (1990)
- [18] G. Vavra, Systematics of internal zircon morphology in major Variscan granitoid types. Contrib. Mineral. Petrol. **117**, 331-344 (1994).
- [19] R. Webster, “Gems: their sources, descriptions and identification”, Second Edition, Butterworth and co.(publishers) Ltd, p-**836** (1970).
- [20] G. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, Electronics, **38**(1965).
- [21] M. Houssa, L. Pantisano, L.A. Ragnarsson, R. Degraeve, T. Schram, G. Poutois, S. DeGendt, G. Groeseneken et M.M. Heyns, Mat. Sci. Eng. R **51**, 37 (2006)
- [22] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, J. Appl. Phys. **89**(10), 5243 (2001)

- [23] D. G. Schlom and J. H. Haeni, MRS Bull. 27, **198** (2002)
- [24] L. Aguilera, M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich; “Charge trapping and degradation of HfO₂/ SiO₂ MOS gate stacks observed with enhanced CAFM”; IEEE Electron Device Letters, Vol. **27**, N° 3 (2006).
- [25] L. Aguilera, E. Amat, R. Rodriguez, M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich; “Analysis of the degradation of HfO₂ / SiO₂ gate stacks using nanoscale and device level techniques”; Microelectronic Engineering, Vol. **84** (2007).
- [26] S. Bécu, S. Crémer, J. L. Autran ; “Microscopic model for dielectric constant in metalinsulator- metal capacitors with high-permittivity metallic oxides”; Applied Physics Letters, Vol. **88**, 052902 (2006).
- [27] A. Avellan, E. Miranda, D. Schroeder, W. Krautschneider ; “Consistent model for the Voltage and temperature dependence of the soft breakdown conduction mechanism in Ultrathin gate oxides”; Microelectronic Engineering, Vol. **72** (2004).
- [28] A. Avellan, E. Miranda, D. Schroeder, W. Krautschneider; “Model for the voltage and temperature dependence of the soft breakdown current in ultrathin gate oxides” ; Journal of Applied Physics, Vol. **97**, 014104 (2005).
- [29] A. V. Shaposhnikov, D. V. Gritsenko, I. P. Petrenko, O. P. Pchelyakov, V. A. Gritsenko, S. B. Érenburg, N. V. Bausk, A. M. Badalyan, Yu. V. Shubin, T. P. Smirnova, H. Wong et C. W. Kim, J.Exp. Theor. Phys. **102**(5), 799 (2006)
- [30] J. Robertson, Rep. Prog. Phys. **69**, 327 (2006).
- [31] Z. Mursic, T. Vogt, H. Boysen, and F. Frey, J. Appl. Crystallogr. **25**, 519 (1992).
- [32] M. Hirano, H. Morikawa, M. Inagaki, and M. Toyoda, J.Am. Ceram. Soc. **85**, 1915 (2002).

CHAPITRE II :
METHODES DE CALCULS

Introduction

L'étude théorico- expérimentale des matériaux repose sur la simulation numérique toute en proposant des modèles qui nous convergent vers des résultats en bon accord avec l'expérience. Ceci provient du proverbe "la théorie propose mais l'expérience qui décide". Il s'agit de tester les modèles théoriques, de prévoir les propriétés des matériaux ou d'examiner des phénomènes inaccessibles à l'expérience toute en ouvrant la voie vers la simulation numérique qui trace une « troisième voie » d'approche des problèmes dite expérience des théoriciens[1].

D'ailleurs l'étude de tel système en physique avant d'être simulé revient à l'étude de la fameuse équation établie par Erwin Schrödinger en 1925[2]. En fait, la connaissance des propriétés électroniques de tel système permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, à cause du nombre très élevé des interactions, sa résolution devient une tâche très difficile voir impossible. Pour cela, on fait appel à des approximations inspirés par une simulation numérique dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules[1].

Dans le cadre de cet objectif, les méthodes traditionnelles dans les théories des structures, en particulier la théorie de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock, l'approximation de Fermi-Thomas, la méthode de Slater, la théorie fonctionnelle de la densité DFT ainsi que d'autres approximations, seront mentionnées dans ce chapitre. Puisqu'on va travailler principalement avec la méthode FP-LAPW. Nous en donnerons ici un flash [1].

II.1 Formulation

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent des interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Plusieurs méthodes existent et leur objectif commun est de résoudre cette équation, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) quantité primordiale de l'état électronique, mais le problème réside toujours dans la connaissance de la fonction potentielle, décrite par :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Toutes ces méthodes sont basées sur le développement de la fonction d'onde (Ψ) sur une base bien définie. Et pour un bon choix de fonctions de base données, la résolution de l'équation précédente revient à déterminer les coefficients du développement pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale

Parmi ces bases on peut citer[3].

II.1.1 Base localisée autour d'un site atomique

C'est par définition la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion de caractère orbitalaire associé à un atome donné est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (Gaussienne, orbitales de Slater, ..) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). De ce fait, leur mise en équation est ardue. Par contre, elles donnent assez aisément accès au caractère des orbitales (bandes) en interaction, s , p , d et f .

II.1.2 Base délocalisée

Les ondes planes sont idéales du point de vue du physicien, car elles ne préfigurent en rien la forme de la fonction d'onde finale. Il est de plus aisé de les mettre en équation et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. C'est là le véritable avantage des méthodes ayant des ondes planes comme fonction de base, car elles sont les plus simples à mettre en œuvre[1]

II.1.3 Base mixte

Ce type de base est à la fois composé de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. Elles sont de ce point de vue à l'interface entre les bases de la chimie et de la physique. En effet, elles offrent à la fois la possibilité d'utiliser un langage en terme d'orbitales et sont également suffisamment flexibles pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes.

Dans le présent chapitre, les effets relativistes seront négligés et par conséquent l'équation de Dirac ne sera pas présentée. Nous allons discuter des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation précédente pour un système complexe. Ces approximations communes à ces méthodes sont les suivantes. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. Et l'approximation orbitalaire, qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono-électroniques[1].

II.2 Résolution de l'équation de Schrödinger

II.2.1 Procédure classique

Comme nous venons de le mentionner, l'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). En physique des matériaux, il sera possible d'étudier la structure de bandes des matériaux. Trois termes fondamentales propres au système sont réunis dans cette équation : l'opérateur Hamiltonien, H , l'énergie, E , et la fonction d'onde Ψ . Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un

système constitué de M noyaux et de N électrons [3-6]. La signification des symboles le plus utilisés dans ce manuscrit est donnée dans l'**encadré 1**. L'ensemble des formules utilisées au cours de ce chapitre sont exprimées en unités atomiques (u.a.) (voir **encadré 2**).

T : énergie cinétique

V : énergie potentielle

\hat{T} : opérateur cinétique

\hat{V} : opérateur potentiel

\hat{H} : opérateur hamiltonien

ψ : fonction d'onde multi-électronique

φ : fonction d'onde mono-électronique

i et j : indice électronique

α et β : indice nucléaire

Z_α : charge nucléaire

r : indique une distance ou une position

ρ : densité électronique

Encadré 1 : Quelques symboles utilisés

Quantité	Unité atomique	Valeur dans SI	Symbole (nom)
Masse	Masse de l'électron au repos	$9.1094 * 10^{-31} \text{ kg}$	m_e
Charge	Charge élémentaire	$1.6022 * 10^{-19} \text{ C}$	
Action	Constante de Planck	$1.0546 * 10^{-34} \text{ J.s}$	\hbar
Longueur	$\frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$	$5.2918 * 10^{-11} \text{ m}$	a_0
Energie	$\frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$4.3597 * 10^{-18} \text{ J}$	E_h

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \text{ (système S.I.)}$$

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \frac{-1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \text{ (Unités atomiques)}$$

Les équations utilisées dans ce manuscrit sont exprimées en unités atomiques (u. a.).

Encadré 2 : Unités utilisés

II.2.2 Identification des différentes contributions présentes dans l'hamiltonien

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (él) et de M noyaux (noy), l'opérateur hamiltonien sera tel que :

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} \quad \text{(II-2)}$$

Soit

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \quad \text{(II-3)}$$

Comme le montrent ces deux équations, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, $T_{\text{él}}$ pour les électrons et T_{noy} pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux $V_{\text{noy-él}}$ est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons $V_{\text{él-él}}$ et entre noyaux $V_{\text{noy-noy}}$ sont répulsives et donc déstabilisantes. La cohésion d'une structure découle de la combinaison de chacun de ces termes. Une illustration est donnée sur la **figure 2.2**.

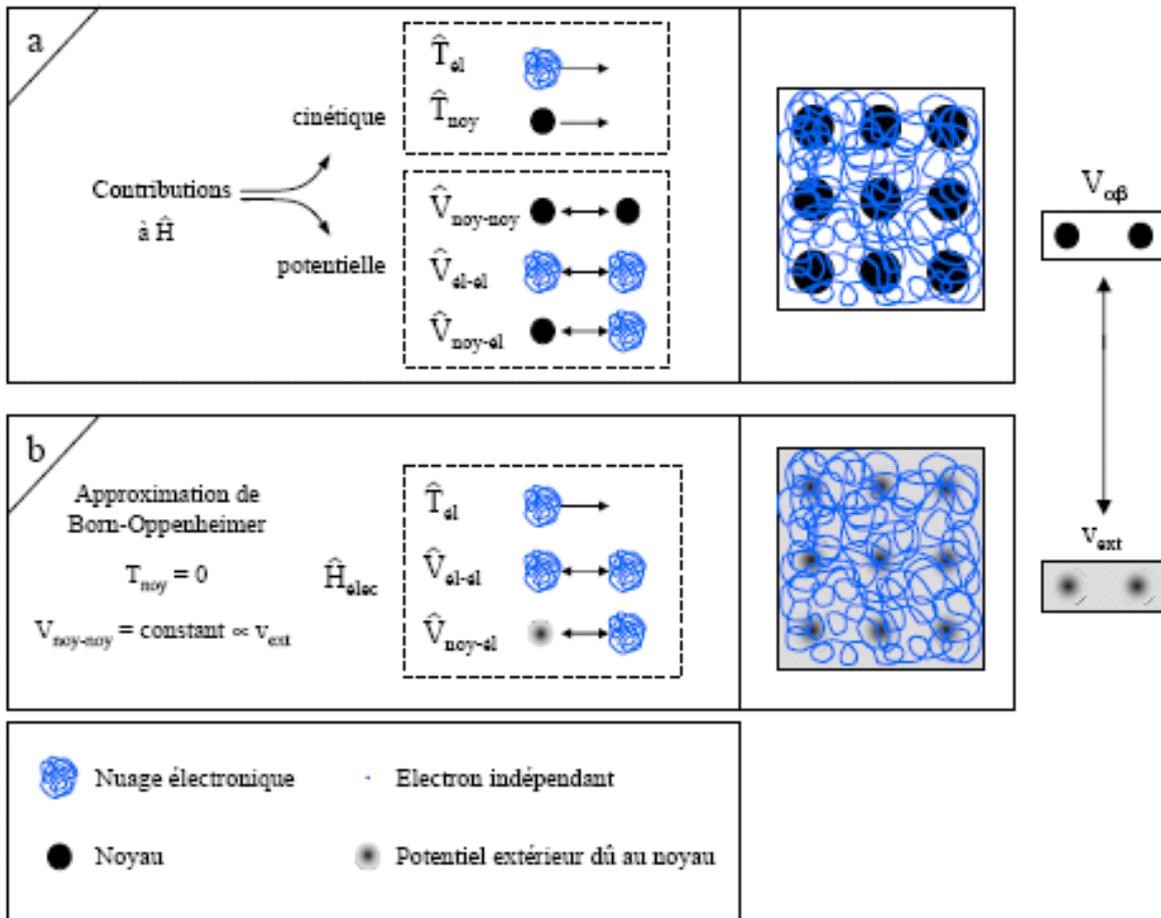


Figure II.1 : Passage d'un problème à N noyaux et M électrons à un problème à N électrons.

Le système étudié est un réseau carré constitué de $M=9$ noyaux (sphères noires) et de N électrons (filaments entrelacés). Les N électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables [3].

A ce stade l'opérateur hamiltonien est dépendant de $(N+M)$ particules en interaction. Un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux [ref S. Koudri Polycopie Méthodes de calcul de la structure électronique (2016) 93 pages.II.2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{noy}=0$) et l'énergie Coulombienne ($V_{noy-noy}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante **figure 2.2**. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant

le potentiel des noyaux (potentiel extérieur, V_{ext} et $V_{noy-noy}$). L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono électronique (T_{el} et V_{noy-el}) et biélectronique (V_{el-el}) :

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{noy-el} + \hat{V}_{el-el} \quad (\text{II-4})$$

soit

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1} \nabla_i^2 - \sum_{i=1} \sum_{\alpha=1} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-5})$$

Il est à noter que les deux représentations N électrons en interaction +M noyaux et N électrons en interaction dans lequel le potentiel extérieur (dû aux noyaux) sont équivalentes d'un point de vue formel [ref : S. Kouidri Polycopie Méthodes de calcul de la structure électronique (2016) 93 pages.

II.2.3 Approximation orbitalaire

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [7,8], consiste à découpler les électrons en développant la fonction d'onde solution de l'équation I-1 en un produit de 2n fonctions mono électroniques, cette situation correspond à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen crée par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne. Or pour décrire complètement la distribution des électrons selon que le spin soit up ou down, nous réécrire cette fonction en terme d'orbitale et spin par :

$$\psi_{elec}(r, s) = \varphi(r) \chi(s) \quad (\text{II-6})$$

où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Afin que cette fonction soit antisymétrique Hartree et Fock ont trouvé une forme plus exacte :

$$\psi_{elec}(r, s) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi(r_1) \chi(s_1) & \dots & \varphi(r_1) \chi(s_1) \\ \varphi(r_n) \chi(s_n) & \dots & \varphi(r_n) \chi(s_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-7})$$

Sous forme de déterminant.

II.2.4 Principe variationnel

Il nous faut résoudre l'équation de Schrödinger pour H_{elec} , de sorte à déterminer l'énergie (E_{elec}) et la fonction d'onde (ψ_{elec}) propre au système. Or, en pratique, il n'est pas possible d'accéder de manière exacte à ces quantités. Au contraire, la fonction d'onde du système à l'état fondamental (ψ_{fond}) peut être obtenue en recherchant l'énergie correspondante (E_{fond}) qui obéit à un principe variationnel. Autrement dit, dans le cas où la fonction d'onde (ψ_{test}) n'est pas celle de l'état

fondamental, il lui correspondra une énergie (E_{test}) supérieure à celle de l'état fondamental. La stratégie pour accéder à l'énergie de l'état fondamental et à sa fonction d'onde se résume donc à minimiser la fonctionnelle $E[\psi_{elec}]$ pour des fonctions d'onde à N électrons [4].

En effet, si nous considérons la valeur moyenne de H dans l'état ψ_{elec} :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi_{elec} | H | \psi_{elec} \rangle}{\langle \psi_{elec} | \psi_{elec} \rangle} \quad (\text{II-8})$$

comme une fonctionnelle du vecteur d'état $|\psi_{elec}\rangle$, et nous calculons son accroissement $\delta\langle H \rangle$ lorsque $|\psi_{elec}\rangle + |\delta\psi_{elec}\rangle$, où $|\delta\psi_{elec}\rangle$ est supposé infiniment petit. Pour cela nous écrivons (II-8) sous la forme :

$$\langle H \rangle \langle \psi_{elec} | \psi_{elec} \rangle = \langle \psi_{elec} | H | \psi_{elec} \rangle \quad (\text{II-9})$$

et nous différencions les deux membres de cette dernière égalité :

$$\langle \psi_{elec} | \psi_{elec} \rangle \delta\langle H \rangle + \langle H \rangle [\langle \psi_{elec} | \delta\psi_{elec} \rangle + \langle \psi_{elec} | \psi_{elec} \rangle] = \langle \psi_{elec} | H | \delta\psi_{elec} \rangle + \langle \delta\psi_{elec} | H | \psi_{elec} \rangle$$

soit, puisque $\langle H \rangle$ est un nombre :

$$\langle \psi_{elec} | \psi_{elec} \rangle \delta\langle H \rangle = \langle \psi_{elec} | H - \langle H \rangle | \delta\psi_{elec} \rangle + \langle \delta\psi_{elec} | H - \langle H \rangle | \psi_{elec} \rangle \quad (\text{II-10})$$

La valeur moyenne de $\langle H \rangle$ sera stationnaire si :

$$\delta\langle H \rangle = 0 \quad (\text{II-11})$$

ce qui signifie d'après :

$$\langle \psi_{elec} | H - \langle H \rangle | \delta\psi_{elec} \rangle + \langle \delta\psi_{elec} | H - \langle H \rangle | \psi_{elec} \rangle = 0 \quad (\text{II-12})$$

Posons :

$$|\varphi\rangle = [H - \langle H \rangle] |\psi_{elec}\rangle \quad (\text{II-13})$$

l'égalité (II-12) s'écrit alors simplement :

$$\langle \varphi | \delta\psi_{elec} \rangle + \langle \delta\psi_{elec} | \varphi \rangle = 0 \quad (\text{II-14})$$

Cette dernière relation doit être vérifiée pour tout ket infinitésimal $|\delta\psi_{elec}\rangle$; en particulier, si l'on choisit :

$$|\delta\psi_{elec}\rangle = \delta\lambda |\varphi\rangle \quad (\text{II-15})$$

où $\delta\lambda$ est un infiniment petit réel, (II-14) devient :

$$2\langle\varphi|\varphi\rangle\delta\lambda = 0 \quad \text{(II-16)}$$

le ket $|\varphi\rangle$ est donc de norme nulle et par suite nécessairement nul ; ceci entraîne compte tenu de la définition (II-8) :

$$H|\psi_{elec}\rangle = \langle H|\psi_{elec}\rangle \quad \text{(II-17)}$$

II.3. Méthodes de calcul

Revenons à notre équation (II-1), elle représente un problème à n corps et la difficulté réside dans l'absence d'une expression analytique de la fonction potentielle V (r). Pour lever cette difficulté nous allons décrire les différentes méthodes nécessaires pour la détermination des états énergétiques des électrons. Nous en donnons un bref aperçu ci-après[1]

II.3.1 Méthode des électrons presque libres

Pour comprendre les propriétés des états quantiques du solide, on part des solutions de l'équation (I-1) dans le cas où le potentiel cristallin V(r) est faible (presque nul) et on l'introduit comme une perturbation par rapport au terme de l'énergie cinétique T :

$$T(r) \gg V(r) \quad \text{(II-18)}$$

On obtient ainsi des solutions qui sont des combinaisons linéaires d'ondes planes

$$|\psi_{\vec{k}}(r)\rangle = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle \quad \text{(II-19)}$$

Avec $|\vec{k}\rangle = \Omega^{-1/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, Ω étant le volume de la maille élémentaire. Dans cette approche, les coefficients $c_{\vec{k}}$ sont variés jusqu'à ce que les valeurs propres de l'hamiltonien soient minimisées.

Une condition suffisante est :

$$Det(H_{\vec{k}\vec{k}'} - ES_{\vec{k}\vec{k}'}) = 0 \quad \text{(II-20)}$$

\vec{k} et \vec{k}' variant sur les n valeurs de \vec{k} dans l'équation (I-19)

$$H_{\vec{k}\vec{k}'} = \langle\vec{k}|H|\vec{k}'\rangle \text{ et} \quad \text{(I-21)}$$

$$S_{\vec{k}\vec{k}'} = \langle\vec{k}|\vec{k}'\rangle. \quad \text{(II-22)}$$

$H_{\vec{k}\vec{k}}$ est l'élément matriciel de la matrice hamiltonienne et $S_{\vec{k}\vec{k}}$ représente l'intégrale de recouvrement. Cependant, la matrice étant de dimension $n \times n$, le déterminant séculaire de l'équation (I-20) est une équation de degré n en E ; sa résolution permet d'obtenir les n premières solutions.

II.3.2 Méthode des Ondes planes (O. P. W.)

L'idée forte de cette méthode des ondes planes est que seuls les électrons de valence contribuent à la liaison chimique et donc à un grand nombre de propriétés. De ce fait, il est possible de supprimer les électrons de cœur de la base, tout en conservant certaines propriétés de diffusion dues aux noyaux. Elle a nous toute les renseignements possibles[9] sur le comportement de la fonction d'onde à l'intérieur du cœur atomique et loin de celui-ci. Pour cela considérons le développement (II-19) avec un léger changement de notation :

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (\text{II-23})$$

Où $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ est la fonction d'onde du cristal.

De telles fonctions d'onde se comportent comme des paquets d'ondes mais ça sera le cas uniquement quand de très grands nombres d'onde, c'est-à-dire de très courtes longueurs d'ondes, sont mis en jeu dans l'équation (II-23).

Le fait que la fonction d'onde du cristal coïncide largement avec les fonctions de cœur près du noyau signifie qu'on doit aller jusqu'à de fortes valeurs de G dans le développement; par conséquent le calcul prend alors beaucoup de temps ce qui n'est pas satisfaisant puisque les fonctions de cœur présentent un intérêt mineur dans la calcul de la structure de bandes. La méthode O. P. W. permet d'essayer de se défaire autant que possible de ces fonctions de cœur gênantes.

Définissons d'abord la notation que nous utiliserons. La lettre j désignera un site cristallin et la lettre s un état de cœur. Ainsi

$$|\vec{s}j\rangle = \psi_{\vec{s}}(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (\text{II-24})$$

désigne une fonction de cœur au site j d'énergie E_s .

Nous simplifions cette notation en posant :

$$|\vec{\sigma}\rangle = |\vec{s}j\rangle = \psi_{\vec{s}}(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (\text{II-25})$$

avec $E_{\sigma} = E_s$.

Les états de cœur qui se diffèrent par la valeur de s sont orthogonaux car des fonctions propres différentes sur un même atome sont orthogonales. Les états de cœur qui se diffèrent par la lettre j sont orthogonaux car le recouvrement entre des états de cœur d'atomes différents est faible.

En conclusion :

$$\langle \vec{s}' j' | \vec{s} j \rangle = \delta_{jj'} \delta_{\vec{s}\vec{s}'} \quad (\text{II-26})$$

$$\langle \sigma' | \sigma \rangle = \delta_{\sigma\sigma'} \quad (\text{II-27})$$

Orthogonalisation par rapport aux états de cœur

L'idée fondamentale de la méthode O. P. W. est qu'une onde plane $|\vec{k}\rangle$ peut être orthogonalisée par rapport aux états de cœur par l'addition d'un terme correctif convenablement choisi :

$$|\varphi_{\vec{k}}\rangle = |\vec{k}\rangle - \sum_{\vec{\sigma}} |\vec{\sigma}\rangle \langle \vec{\sigma} | \vec{k} \rangle \quad (\text{II-28})$$

$$|\varphi_{\vec{k}}\rangle = (1 - \sum_{\vec{\sigma}} |\vec{\sigma}\rangle \langle \vec{\sigma} |) |\vec{k}\rangle \quad (\text{II-29})$$

où $\sum_{\vec{\sigma}} |\vec{\sigma}\rangle \langle \vec{\sigma} |$ est l'opérateur de projection sur les états de cœur $|\vec{\sigma}\rangle$ qu'on appelle P. On pose l'opérateur $(1 - \sum_{\vec{\sigma}} |\vec{\sigma}\rangle \langle \vec{\sigma} |)$ égale à Q.

Ces fonctions d'onde orthogonalisées $|\varphi_{\vec{k}}\rangle$ ont par construction des propriétés caractéristiques des états que nous cherchons. Elles sont en effet orthogonales aux états profonds. Elles représentent une partie très localisée qui oscille rapidement comme les fonctions du cœur atomique et, entre les atomes, elles ont l'allure d'ondes planes. La méthode O.P.W. consiste en premier lieu à chercher une solution de l'équation de Schrödinger du cristal de la forme

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} |\varphi_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \quad (\text{II-30})$$

II.3.3 Méthode du pseudopotentiel

Nous revenons sur ce que nous avons dit sur la méthode des ondes planes, la conservation de l'effet des électrons de cœur sur les électrons de valence se fait en construisant des pseudo potentiels, définissant des pseudo atomes [10,13].

La construction d'un pseudo potentiel peut se résumer de la façon suivante :

1. construction de la fonction d'onde tout électron à partir de calculs atomiques ;

2. pseudisation de la fonction d'onde : la pseudo fonction d'onde n'a pas de nœuds, elle est identique à la fonction d'onde vraie au-delà d'un rayon de coupure (r_c).
3. passage de la pseudo fonction d'onde au pseudo potentiel écranté : le pseudo potentiel écranté contient toute la contribution des électrons de valence ;
4. désécrantage du pseudo potentiel : enlève la contribution des électrons de valence (ne traite qu'une partie des électrons de coeur) ;
5. choix du rayon de coupure r_c : un pseudopotentiel est dit doux lorsque peu d'ondes planes sont nécessaires pour le décrire. Il est à noter que si le rayon de coupure augmente, alors la douceur du pseudopotentiel augmente et sa transférabilité diminue. Par transférabilité d'un pseudopotentiel, il faut entendre sa capacité à décrire correctement un atome dans différents environnements chimiques.

La **figure II.2** résume les différentes caractéristiques d'une pseudofonction d'onde, d'une pseudodensité électronique et du pseudopotentiel vis-à-vis des quantités issues d'un calcul tout électron / potentiel complet. Tout d'abord chacune de ces pseudo-quantités diffère de la vraie en deçà du rayon de coupure r_c et est identique au-delà [\[1\]](#).

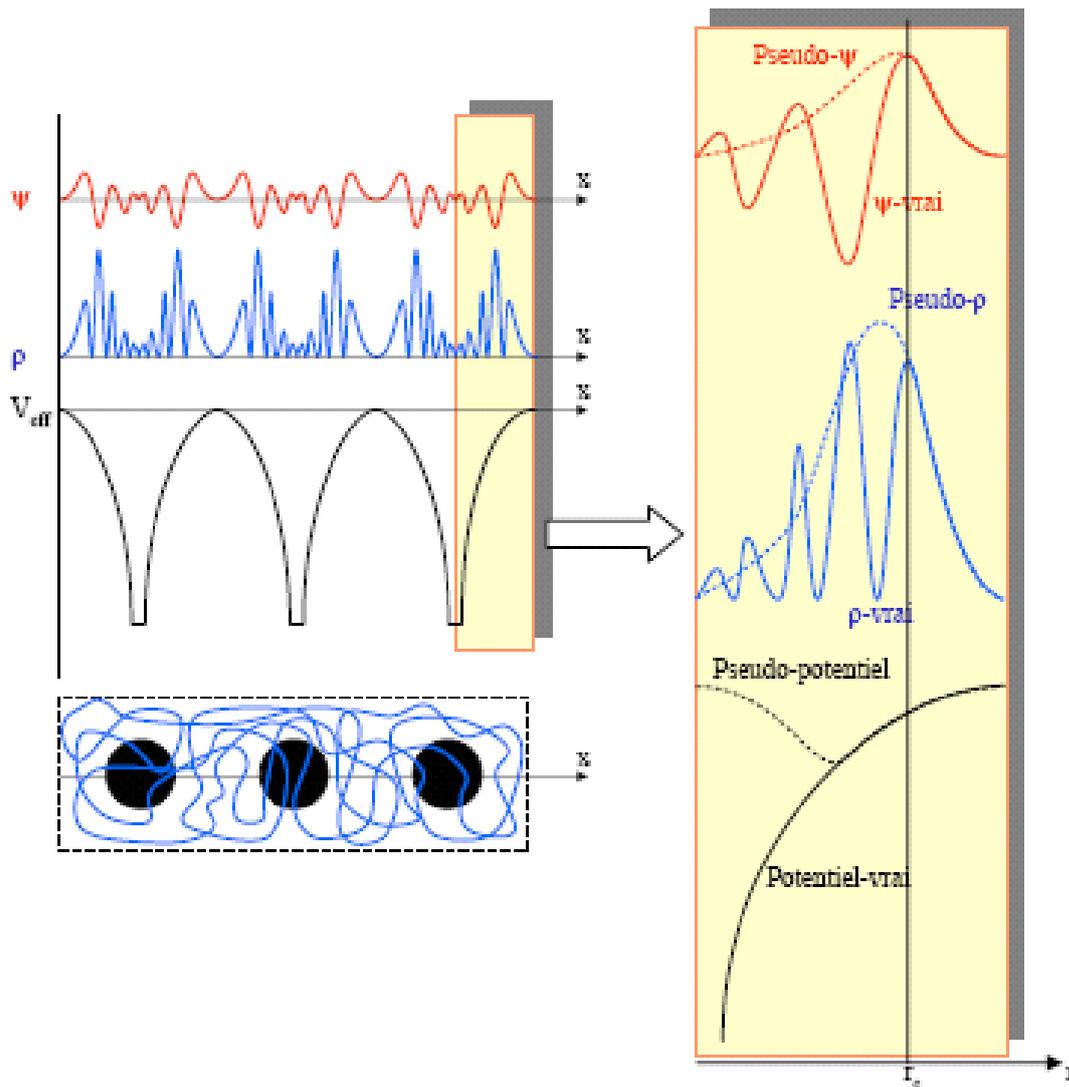


Figure II.2 : Fonction d'onde, densité électronique et potentiel vrais comparés à ceux considérés dans la méthode du pseudo potentiel

Les oscillations observées dans la région des électrons de cœur au niveau de la fonction d'onde vraie ne sont pas reproduites par la pseudofonction d'onde. En conséquence, la densité électronique dans cette région est également exempte de grandes variations. Le pseudopotential ne reproduit pas la forte diminution en $1/r$ et à une forme beaucoup plus douce. Un pseudopotential non-local utilise un potentiel différent pour chaque composante angulaire des fonctions d'onde. Dans ce cas, il est fonction de la distance par rapport au noyau et du moment angulaire l . Un pseudopotential ultra-doux est à norme non-conservée. L'avantage majeur de leur utilisation est qu'ils permettent de réduire considérablement le nombre d'ondes planes nécessaires afin de mener à bien un calcul. Leur utilisation rend plus aisé le traitement des éléments de transitions contenant des orbitales d localisés[1]

En résumant on peut dire que la résolution de l'équation II-1 amène l'ensemble des solutions à être divisés en deux régions perpendiculaires. La première est située près du cœur, on la

note P, elle contient des électrons fortement liés et est caractérisée par une fonction qui oscille rapidement [14]. La seconde contient des électrons de valence et on la note Q dans cette région la fonction d'onde est identifiée à une onde plane. Cependant, la nécessité à ce que les états de valence soient orthogonaux à ceux du cœur engendre une énergie cinétique élevée qui contribue à un potentiel répulsif, ce dernier contraint les électrons de valence à rester loin du cœur.

II.3.3.1 Concept du pseudopotentiel

Le point de départ de cette discussion est le développement O. P. W. des fonctions propres du cristal $|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle$. Celles-ci sont fonctions propres de l'hamiltonien H du cristal, avec la valeur propre $E_{\vec{k}}$:

$$H|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = E_{\vec{k}}|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (\text{II-31})$$

On remplace la fonction d'onde dans l'équation (II-19) par une forme plus simple, cette dernière forme sera appelée pseudofonction d'onde. De même, l'hamiltonien H dans l'équation sera remplacé par un pseudohamiltonien.

La pseudofonction d'onde est construite en éliminant l'opérateur (1-P) de l'équation

$$|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (\text{II-32})$$

$$|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = (1 - P)|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (\text{II-33})$$

l'équation aux valeurs propres prend maintenant la forme suivante :

$$H(1 - P)|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = E_{\vec{k}}(1 - P)|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (\text{II-34})$$

$$(H - HP + E_{\vec{k}}P)|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = E_{\vec{k}}|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (\text{II-35})$$

Ainsi, la pseudofonction d'onde $|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle$ est fonction propre de l'hamiltonien modifié $H - HP + E_{\vec{k}}P$ qui apparaît dans l'équation (II-35).

Nous définissons maintenant le pseudopotentiel H' :

$$H' = H - HP + E_{\vec{k}}P \quad (\text{II-36})$$

Et comme $H = T + V$, l'expression finale du nouveau hamiltonien H' sera :

$$H' = T + V + (E_{\vec{k}} - H)P \quad (\text{II-37})$$

L'hamiltonien H' de l'équation (II-37) est constitué de trois termes, le terme énergie cinétique, le terme énergie potentielle et le terme $(E_{\vec{k}} - H)P$.

Que signifie alors ce troisième terme ?

$$(E_{\vec{k}} - H)P = (E_{\vec{k}} - H) \sum_{\vec{\sigma}} |\vec{\sigma}\rangle \langle \vec{\sigma}| \quad (\text{II-38})$$

$$(E_{\vec{k}} - H)P = \sum_{\vec{\sigma}} (E_{\vec{k}} - E_{\vec{\sigma}}) |\vec{\sigma}\rangle \langle \vec{\sigma}| \quad (\text{II-39})$$

où $E_{\vec{\sigma}}$ est l'énergie de l'état de cœur, elle est négative, et par conséquent le terme $(E_{\vec{k}} - H)P$ sera positif (potentiel répulsif).

Posons

$$V_{ps} = V + (E_{\vec{k}} - H)P \quad (\text{II-40})$$

L'hypothèse de base de la méthode du pseudopotentiel est la suivante : comme le potentiel cristallin V est attractif et donc négatif, le terme $(E_{\vec{k}} - H)P$ est positif et compense largement V .

Le résultat de cette compensation nous donne une faible quantité dite pseudopotentiel. La résolution de l'équation (II-24) nécessite la connaissance de la forme du pseudopotentiel, Dans ce but, deux approches ont été développées et qui sont toutes deux basées sur des résultats expérimentaux. Il s'agit de l'approche locale qui consiste à connaître la pseudofonction d'onde $\psi(\vec{r})$ au point r et de l'approche non locale qui consiste à connaître la pseudofonction d'onde $\psi(\vec{r})$ au point r et au voisinage de r ; ainsi, dans le cas l'approche non locale, on doit connaître le gradient $\nabla \psi(\vec{r})$ au point r :

$$\psi(\vec{r} + \nabla \vec{r}) = \psi(\vec{r}) + \frac{\partial \psi(\vec{r})}{\partial r} \nabla \vec{r} \quad (\text{II-41})$$

II.3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DensityFunctionalTheory DFT)

La DFT conduit à exprimé l'énergie totale E valeur propre de l'équation (II-1) comme étant fonctionnelle de la densité électronique du système ρ . Un de ces grand objectif est de résoudre cette équation on ne faisant intervenir que l'observable ρ au lieu de la fonction d'onde. Pour cela nous allons donner une expression analytique à cette densité électronique $\rho(r)$.

Lors de l'identification des différentes contributions de l'hamiltonien de l'équation II-1, nous avons défini les électrons comme étant des particules indiscernables. En effet, on ne peut pas localiser l'électron comme particules individuelle, mais c'est sa probabilité de présence dans un élément de volume d^3r qui peut être estimée et qui correspond à cette densité électronique $\rho(r)$.

Alors nous pouvons écrire :

$$\rho(r) = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \psi^*(r_1, \dots, r_N) \left(\sum_i \delta(r - r_i) \right) \psi(r_1, \dots, r_N) \quad (\text{II-42})$$

$$\rho(r) = N \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N |\psi(r, r_2, \dots, r_N)|^2$$

Cette quantité contient assez d'information possible pour d'écrire le système physique étudié vis-à-vis la fonction d'onde état propre de notre hamiltonien qui dispose moins d'information comme exemple elle ne peut pas d'écrire correctement la liaison chimique du système voir **figure II-4**,

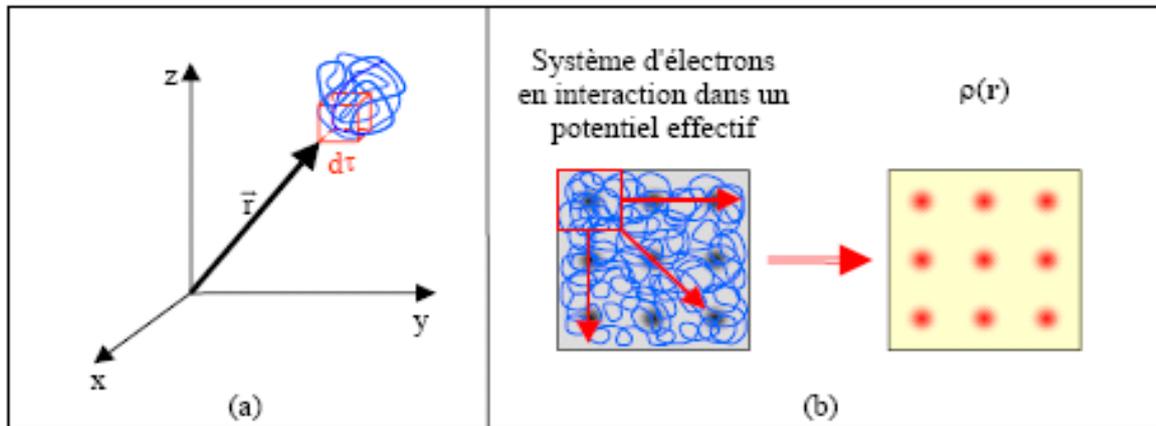


Figure II.3 : Présentation de la densité électronique.

c'est pour cette raison que plusieurs tentatives ont été proposées (Thomas-Fermi), mais c'est Hohenberg et Khon[15,16]qui ont permet d'énoncer deux théorèmes fondamentaux dont le premier postule qu'à une densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique ou potentiel extérieur unique

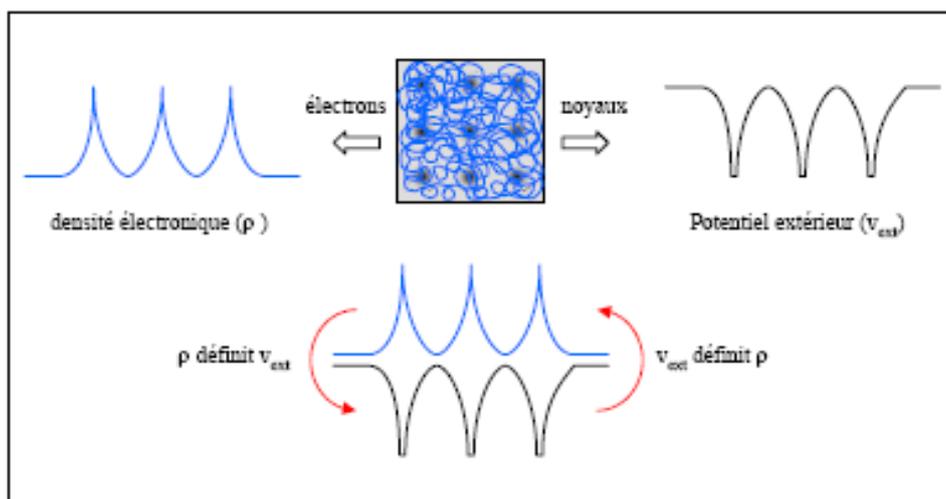


Figure II.4 : Le premier théorème de Hohenberg et Khon

Et si nous reprenons le cheminement que nous avons choisi précédemment lorsque nous avons exposé le principe variationnel, nous pouvons y ajouter cette densité électronique $\rho(r)$ comme variable de départ définissant le nombre totale d'électrons et le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$.

L'énergie totale E du système est donc :

$$E = E(\rho(r)) \quad (\text{II-43})$$

Que nous la pouvons réécrire en séparant les parties qui dépendent du système $(N, V_{ext}(r))$ de celles qui ne le sont pas.

$$E(\rho(r)) = T_{el}(\rho(r)) + V_{el-el}(\rho(r)) + V_{noy-el}(\rho(r)) \quad (\text{II-44})$$

$$\text{Avec } V_{noy-el}(\rho(r)) = \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II-45})$$

Le deuxième postule que l'énergie, fonctionnelle de la densité, $E(\rho)$, obéit au principe variationnel ce qui nous permet de répondre à une question comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental ? Nous commencerons par une énergie $E(\rho_{test}(r))$, associée à toute densité d'essai $\rho_{test}(r)$, satisfaisant les deux conditions :

$$\rho_{test}(r) \geq 0 \text{ et } \int \rho_{test}(r) d^3r = N \quad (\text{II-46})$$

et associée à un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E(\rho_{fond}(r))$

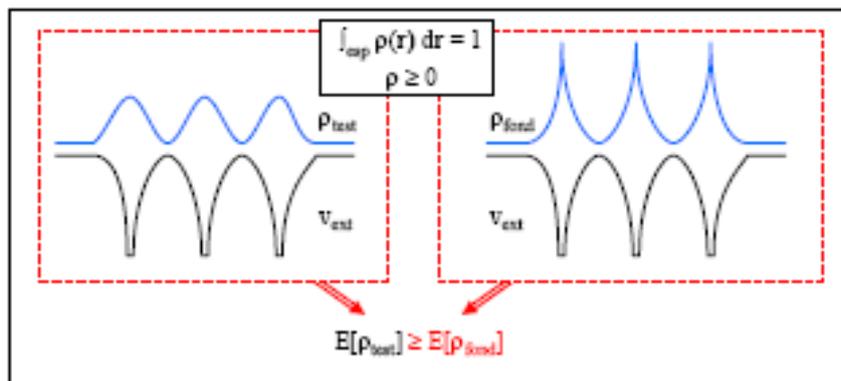


Figure II.5: Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon.

De là, nous pouvons tirer une relation entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E(\rho_{test}(r)) \geq E(\rho_{fond}(r)) = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad (\text{II-47})$$

Ceci nous permettra de dire que toutes les propriétés physiques d'un système défini par ce potentiel externe $V_{ext}(r)$ peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental, et que l'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale quand $\rho(r)$ est celle de l'état fondamental.

En conséquence de ces deux théorèmes il est possible de connaître totalement l'état d'un système électronique simplement en déterminant sa densité électronique et il est possible de rechercher cette densité pour l'état fondamental en minimisant $E(\rho)$. La mise en œuvre de ce calcul repose, sur la résolution des équations de Kohn et Sham. Ces dernières se basent sur le passage d'une fonction d'onde à N électrons, à N fonctions d'onde à un électron. Ceci permet d'isoler la partie échange corrélation dans l'hamiltonien total. Ainsi, la seule approximation dans l'hamiltonien sera faite sur cette partie qui ne contribue que faiblement à l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham se fait de manière auto cohérente. On donne une densité de départ qui permet de calculer le potentiel correspondant. Après résolution de l'hamiltonien obtenu, on obtient l'énergie et les valeurs propres et les vecteurs propres correspondants. Ces vecteurs propres permettent de recalculer une densité jusqu'à convergence[1]

II.3.4.1 Equation de Kohn et Sham

Chaque particule, élément du système auxiliaire, se comporte comme étant une particule dans un potentiel extérieur $V_{KS}(\vec{r})$ tel que :

$$V_{KS}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{EFE}}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ions}(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3 r' + \frac{\delta \mathcal{E}_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-48})$$

Le premier terme $V_{ions}(\vec{r})$ est le potentiel des ions. Le second terme est le potentiel d'interaction coulombienne des particules souvent note $V_H(\vec{r})$ et appelé potentiel de Hartree.

Le troisième terme est le potentiel d'échange corrélation noté $V_{XC}(\vec{r})$.

Les potentiels, les fonctions d'ondes de ces particules et la densité correspondante satisfont aux équations de Kohn et Sham qui sont formellement équivalentes au principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Ces équations sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{KS}(\vec{r}) = V_{ions}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \phi_a(\vec{r}) = \epsilon_a \phi_a(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_a^{OCC} |\phi_a(\vec{r})|^2 \end{array} \right. \quad (\text{II-49})$$

Les termes dans l'expression de $V_{KS}(\vec{r})$ sont le potentiel $V_{ions}(\vec{r})$ des ions. Le potentiel d'interaction coulombienne $V_H(\vec{r})$ entre négatons (potentiel de Hartree) et le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\vec{r})$. Les expressions formelles de $V_H(\vec{r})$ et de $V_{XC}(\vec{r})$ sont

$$\left\{ \begin{array}{l} V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\|\vec{r}-\vec{r}'\|} d^3\vec{r}' \\ V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta\epsilon_{XC}}{\delta\rho(\vec{r})} \end{array} \right. \quad (\text{II-50})$$

$V_{XC}(\vec{r})$ est formellement la dérivée fonctionnelle de ϵ_{XC} par rapport à $\rho(\vec{r})$, l'énergie totale du système négatonique peut être écrite sous la forme [16].

$$E = \sum_a^{occ} \epsilon_a - \iiint \left[\frac{1}{2} V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \rho(\vec{r}) + \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-51})$$

Le plus problématique dans la mise en œuvre de la DFT est l'évaluation du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(\vec{r})$, en d'autres termes l'évaluation de la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation $\epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Ce problème est résolu par l'interaction de diverses méthodes d'approximation justifiées par le fait que ϵ_{XC} est en général petit devant les autres termes intervenant dans l'expression de l'énergie. Cette approche limite toutefois l'efficacité de la DFT dans des systèmes pour lesquels les effets d'échange-corrélation sont très importante et non locales.

II.3.4.2 Méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves)

Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater [17]. La méthode APW (Augmented Plane Waves) est issue du constat suivant : la solution de l'équation I-1 pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin est donc de diviser l'espace en deux régions : une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales ; une seconde région (II), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes.

$$\psi(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \exp(i(G+k)r) \quad \text{si } r \geq r_\alpha \text{ région II} \quad (\text{II-52})$$

$$\psi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad \text{si } r \leq r_\alpha \text{ région I} \quad (\text{II-53})$$

où r_α représente le rayon de la sphère Muffin Tin, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en ondes planes et en harmoniques sphériques respectivement.

La fonction radiale $U_l(r)$ obéit à l'équation suivante :

$$\left(\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - E_l\right)U_l(r) = 0 \quad (\text{II-54})$$

Où $V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation.

Slater justifie ce choix particulier de $\psi(r)$ équations (II-48) et (II-49) en se basant sur le fait que les ondes planes sont solutions de l'équation II-1 lorsque, le potentiel est constant et que, les fonctions orbitales lorsque le potentiel est sphérique (E_l est la valeur propre de II-1). Le point commun entre les deux régions est le point responsable de la continuité de la fonction d'onde ou on peut déduire des relations entre les coefficients A_{lm} et C_G :

En effet :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l((K+g)R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-55})$$

Les fonctions étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères Muffin-Tin et on obtient alors ce qu'on appelle des ondes planes augmentées (APWs).

Cette méthode APWs présente un inconvénient au niveau de la relation de continuité voir équation car la fonction $U_l(r)$ est au dénominateur et elle peut devenir nulle dans quelle que cas à la surface de la sphère de Muffin-Tin. C'est pour qu'on fait appelle à une autre méthode plus efficace pour soulever ce problème.

II.3.4.2 Méthode FP-LAPW

Dans cette méthode les fonctions de base dans les sphères MT seront des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ et de leurs dérivées $U_l(r)'Y_{lm}(\theta, \varphi)$ par rapport à l'énergie. Cette dernière doit vérifier l'équation suivante :

$$\left(\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - E_l\right)rU_l(r)' = rU_l(r) \quad (\text{II-56})$$

Ces solutions seront augmentées et par suite deviennent des fonctions de base (LAPWs) de cette méthode :

$$\psi(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \exp(i(G+k)r) \text{ si } r \geq r_\alpha \quad (\text{II-57})$$

$$\psi(r) = \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)) Y_{lm}(r) \text{ si } r \leq r_\alpha \quad (\text{II-58})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à leurs dérivées $U_l'(r)$ [ref : S. Kouidri Polycopie Méthodes de calcul de la structure électronique (2016) 93 pages.

La méthode des ondes planes augmentées (APW), développée en 1937 par Slater[18], et après plusieurs modifications établies par Anderson[19], devient la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW)). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin (voir figure II-7). A l'intérieur des sphères, des potentiels de formes sphériques sont utilisés contre un potentiel plat (constant) en dehors, dans la région extérieure (interstitielle-figure II-8). Donc le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_s \\ 0 & \text{pour } r > r_s \end{cases} \quad (\text{II.59})$$

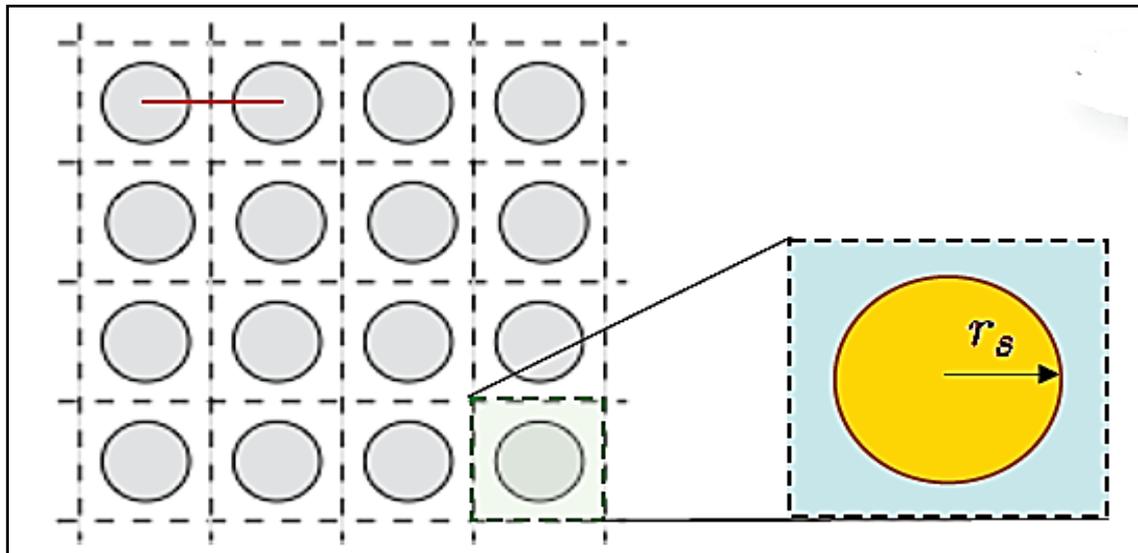


Figure II.6 : L'approximation du potentiel Muffin-tin.

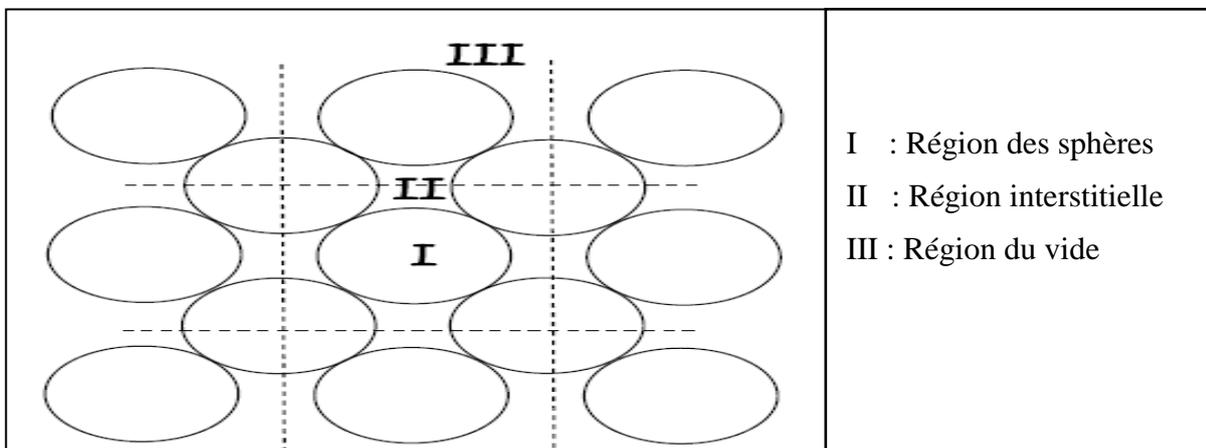


Figure II.7 : Régions de calcul de l'approximation du potentiel Muffin-tin.

II.4 : Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Dans un cristal, nous avons deux régions, la sphère de Muffin-tin qui est la première et l'espace restant, représente la deuxième appelée l'interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères. Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

L'expression donnée par l'équation (II.56) présente la fonction d'onde pour les deux régions, où A_{lm} et B_{lm} sont des coefficients correspondant à la fonction U_l et \dot{U}_l , respectivement.

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 60})$$

Dans les méthodes APW et LAPW, les fonctions d'ondes sont considérées comme étant des ondes planes dans la région interstitielle. Par contre à l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont plus adaptées que les fonctions APW. Certainement, dans la méthode LAPW, si l'énergie de linéarisation E_l est différente un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale. En revanche, la méthode APW conserve une seule fonction. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l . Au voisinage de l'énergie de linéarisation la fonction radiale peut être développée comme suit [ref : S Kouidri 'Methodes ab-initio et semi empiriques Editions Universitaires Europiennes 978-620-2-26407-5 2017:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2. \quad (\text{II. 61})$$

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$. En dépit de cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. La fenêtre énergétique se divise également en deux parties lorsque l'obtention des bandes énergétiques est impossible. Cette astuce dans la méthode LAPW donne des simplifications par rapport à la méthode APW.

II.5 : Wien2k

Le code WIEN2K a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche).

II.5.1 : Les principaux programmes du code Wien2k

Dans ce travail, nous avons exploité la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [20]. Ce dernier est constitué de plusieurs programmes qui permettent d'effectuer le calcul auto-cohérent (self-consistent), tel que :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, il aide à déterminer le rayon atomique de la sphère .

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales .

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion L_M pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale .

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin .

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART .

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité .

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres .

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités .

MIXER: Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Bien que ces méthodes ab initio sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes plus complexes. Nous allons restreindre notre étude à la méthode FP-LAPW basée sur la DFT. Nous en donnerons ici les démarches du code de Kohn[1].

II.5.2 : L'organigramme du code WIEN2K

L'organigramme des différents programmes utilisés dans la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K est illustré sur la figure II.8.

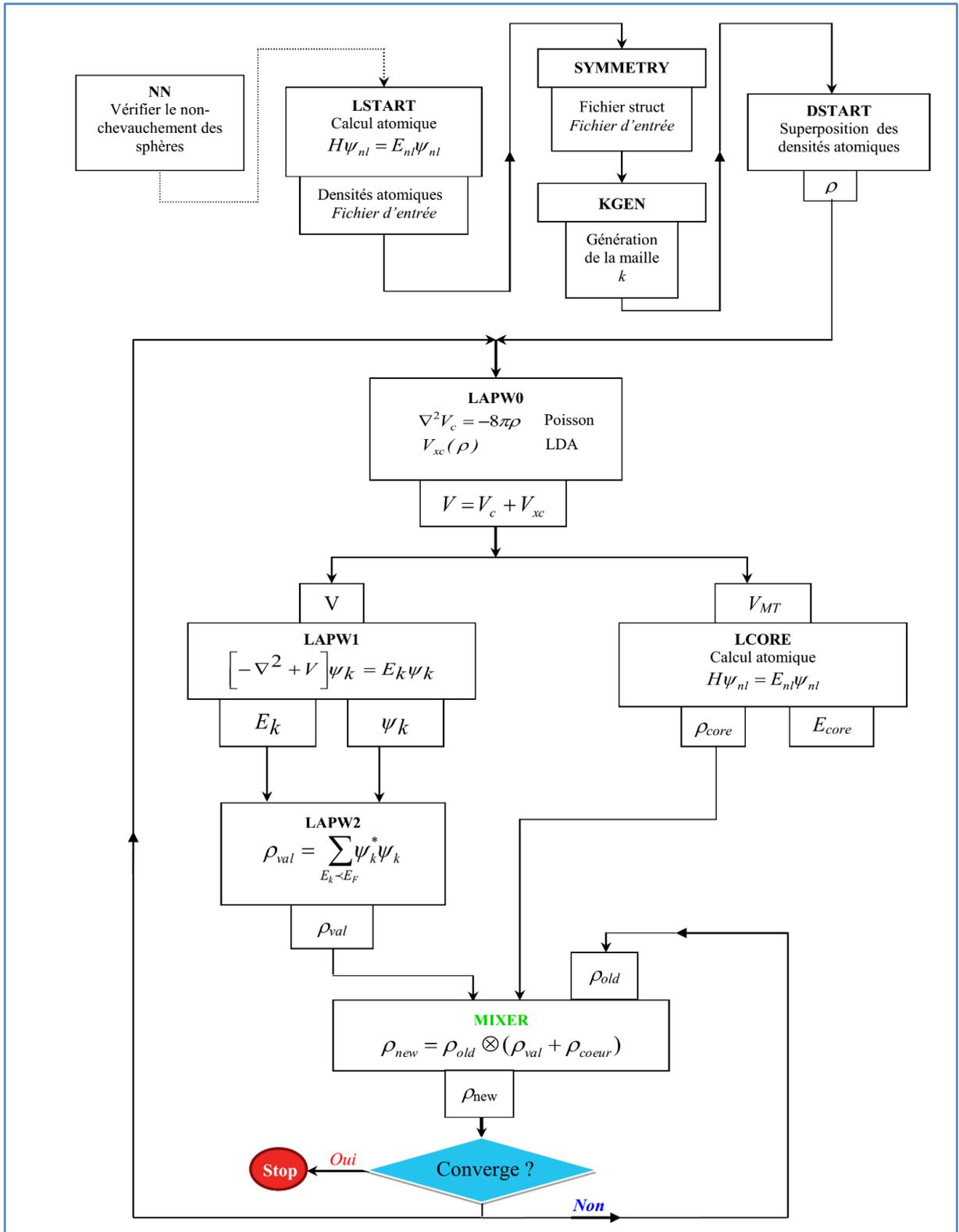


Figure II.8 : Organigramme du code WIEN2K.

Dans cette approche, les fonctions de distribution radiales utilisées pour construire la base sont exactes seulement pour l'énergie de la bande considérée (énergie de pivot). Toute la difficulté

de ce type de méthode est que cette fonction a une dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il est donc nécessaire de déterminer cette énergie de façon précise pour chaque bande avant de pouvoir résoudre l'équation séculaire, qui permet de déterminer les énergies des orbitales, plusieurs approximations ont été menés parmi eux on cite :

II.6 Théorie de la Densité Local(LDA)

L'approximation la plus fréquente de la fonctionnelle d'échange et de corrélation est le LDA, où E_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz électronique homogène de densité $\rho(r)$.

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr. \quad (\text{II.62})$$

Où $g_0(|r-r'|, \lambda, \rho(r))$ est la fonction de corrélation paire d'un système d'électrons homogène.

L'approximation de la densité électronique locale est :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr. \quad (\text{II.63})$$

Ici, ε_{xc} est la contribution de l'échange et de corrélation dans l'énergie totale (par électron) d'un gaz homogène d'électrons en interaction avec la densité $\rho(r)$. Cette approximation est assez bonne quand $\rho(r)$ varie lentement [21]. L'expression d'interpolation pour ε_{xc} a été donnée par Hedin et Lundqvist[22].

II.7 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA et LSDA est fondée sur le modèle du gaz d'électrons et suppose donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène. De manière générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA, parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant non seulement les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation ne dépend non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Elle est généralement donnée comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (\text{II.64})$$

$\nabla\rho(\vec{r})$: exprimé le gradient de la densité électronique.

L'approximation du gradient généralisé (GGA) a donné des résultats prometteurs par rapport à ceux de l'approximation de la densité locale (LDA), cette remarque a été confirmée par

plusieurs articles notamment les travaux de Perdew et ces collaborateurs [23,24], appliqués sur plusieurs systèmes. A titre d'exemple, la LDA a montré que le Fer, dans le système cubique à face centrée non magnétique, avait une énergie totale plus basse que celle dans le système cubique à base centrée, par contre l'expérience a montré que le bcc-Fe ferromagnétique possède l'état fondamental le plus bas qui a été, d'ailleurs, confirmé par l'approximation du gradient généralisé (GGA)[1].

References

- [1] S. Koudri Polycopie Méthodes de calcul de la structure électronique (2016) **93** pages.
- [2] E. Schrödinger, Phys. Rev. **28**(1926)1049.
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, J. Luitz, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Propertis (Karlheinz Schwartz, Tech. Universität, Australia), 1999, ISBN 9-9501031-0-4.
- [4] X. Blase, DFT- les fondements, Ecole Semat, 2000. S. Koudri Polycopie Méthodes de calcul de la structure électronique (2016) **93** pages.
- [5] W. Koch, M. C. Holthausen, ‘‘A Chemist’s Guide to Density Functionnal Theory’’, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, ISBN 3-527-29918-1.
- [6] H. Razafinjanahary, ‘Etude théorique des propriétés électroniques des molécules ‘’, Thèse, Lyon, 1995.
- [7] P. E. Blochl, Projector angmented wave method, Phys. Rev. B, Vol. **50**, N°24, 1994.
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev., **34**, 1293, 1929.
- [9] J. C. Slater, Quntaum theory of atomic structure, Vol. II, Section 12 et 17.1, in ‘‘Int. Series in Pures and Applieds Physics ’’
- [10] D. Vanderbilt, European Winter School , State of the art simulations in electronic structure, 2001.
- [11] F. Finocchi, Pseudopotentiels- Ondes Planes, Ecole Semat, 2000
- [12] G. Jomard, Approche Ab initio de processus d’oxydation du Zircaloy-4, Thèse, Grenoble, 2000
- [13] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Iterativeminimization techniques for ab initio total- energycalculations : molecularitydynamics and conjugate gradients, Rey. Mod. Phys. Vol. **64**, N°4, 1992
- [14] D. Vanderbilt, European Winter School : State of the art simulations in electronic structure and total energy for surface science, 2001
- [15] D. J. Singh, Plane Waves. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994, ISBN-0-7923-9421-7
- [16] S. Cottenier, DFT and the family of LAPW- methods : a step-by-step inroduction, K. U. Leuven 2002
- [17] X. Rocquefelte, simulation et calcul de la structure électronique de fluorures de cuivre et de nickels, thèse 2001
- [18] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, Phys. Rev., Vol. **51**, 1937
- [19] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, (1937) 846.
- [20] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, (1975) 3060.

- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, (An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties), Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria, (2001) 3-9501031-(1-2).
- [22] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., **45**, (1980) 566.
- [23] 7. L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit Local Exchange Correlation Potentials. J. Phys. C4, (1971) 2064.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 3865.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Nous arrivons à la partie la plus laborieuse de notre travail ou nous allons utiliser notre simulation numérique via le package WIEN2K[1]. Ce code numérique élaboré par le meilleur savant Kohn qui a pris plus de 25 ans de travail de sa vie pour pouvoir convertir tous ce que nous avons vus au chapitre précédent a des équations numériques accessibles pour déterminer n'importe quelle structure électronique de n'importe quel matériau. Nous en donnerons ici les démarches.

III.1 Les détails du calcul

Bien que le package WIEN2K[1] est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) via la méthode des ondes planes à potentiel linéarisé/augmenté (FP-L/APW), son exécution repose sur quelques données essentielles : les positions atomiques, les groupes spatiaux et les rayons de MT et le choix des approximations qui traitent la densité électronique selon qu'elle est locale ou globale.

Parmi ces approximations on trouve la plus fiable est l'approximation du gradient généralisée (GGA) qui a été établie par Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [2]. Les fonctions de base ont été choisies de telle façon que le produit $R_{MT} * K_{max}$ est pris égal à 7 (où K_{max} est le module maximal pour le vecteur de réseau réciproque et R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT). Pour les sphères MT non superposées, les valeurs R_{MT} sont respectivement de 1,91, 1,28 et 1,49 Bohr pour les atomes de Zr, Si et O. Le moment cinétique maximal pour l'expansion de la fonction d'onde à l'intérieur de la sphère muffin-étain a été confiné à $l_{max} = 10$. La densité de charge était Fourier développée jusqu'à $G_{max} = 12$. Les k-points spéciaux Monkhorst-Pack dans le biseau irréductible de la zone de Brillouin (BZ) sont effectués pour 102 k-points de mailles $10 \times 10 \times 10$ ce qui équivaut à 1000 k-points dans BZ. L'énergie de coupure, qui définit la séparation des états de valence et de cœur, a été prise à $-6,0 R_y$ pour tous les composés et les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du cristal est convergée vers $10^{-4} R_y$. La cellule unitaire de ces composés est prise dans une structure cristalline tétragonale avec le groupe d'espace $I41/amd(N=141)$, voir Figure III-1. Alors vu ce que nous avons exposé avant la détermination des propriétés structurales prend une place très importante dans ce travail avant d'accéder à d'autres propriétés physiques telle que les propriétés électroniques et optiques.

Tous repose sur le paramètre de maille a_0 , le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 . La détermination de ces paramètres et l'ajustage de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume de la maille par l'équation de Murnaghan nous informe sur la vraie propriété structurale[3]

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + \frac{9}{16} B_0 (B'_0 - 4) V_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 + \sum_{n=4}^N \gamma_n \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^n \quad (\text{III.1})$$

Où :

E_0 : L'énergie d'équilibre,

V_0 : Le volume d'équilibre,

B_0 : Le module de compressibilité,

B'_0 : La première dérivée du module de compressibilité.

Tandis que n représente l'ordre d'ajustement. Pour un ajustement du second ordre ($n = 2$), il est évident qu'expérimentalement $B_0 = 4$, dont la valeur est considérée habituellement entre 3 et 5.

La constante du réseau de l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$, concernant le module de compressibilité B_0 , ce dernier mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe. La valeur $B_0(V)$ est liée à la courbure de la fonction $E(V)$:

$$B_0(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Où V est le volume de la maille unitaire, $E(V)$ est l'énergie par maille unitaire en fonction du volume V , et $P(V)$ est la pression nécessaire pour maintenir la maille unité au volume V .

La dérivée du module de compressibilité B'_0 est déterminée par l'équation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.3})$$

III.2.1 Propriétés structurales et stabilité thermodynamiques

Dans l'ordre de prédire un nouveau composé de la famille des zircons, nous avons étudié les solutions solides $\text{Zr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ pour les taux $x = 0,25, 0,5$ et $0,75$ correspondant respectivement aux alliages ZrSi_3O_8 , ZrSiO_4 et Zr_3SiO_8 . Alors en traçant l'énergie totale du système en fonction du volume de la cellule unitaire et en la minimisant tout en annulant sa dérivée première et imposant la positivité de sa dérivée seconde nous obtenons les propriétés structurales qui aillent vers les alentours de V_0 . Nos courbes d'optimisation de volume obtenues pour chaque composé, montrent bien que en se basant sur nos données ajustées par l'équation d'état de Murnaghan[3] nous avons pu

calculer les paramètres de réseau d'équilibre a , c et le module de compressibilité et sa dérivée B et B' . Nos résultats obtenus sont résumés dans le tableau III-1 et sont comparés avec les données théoriques et expérimentales rapportées par la littérature. D'après le tableau III-1, les paramètres de maille (a et c) sont directement affectés par la variation de la concentration en zirconium (x), les paramètres de maille augmentent au fur à mesure que la concentration en zirconium augmente. Cette variation est due à la différence entre le rayon atomique du zirconium ($R_{Zr} = 1,6 \text{ \AA}$) par rapport à celui de l'atome de silicium substitué ($R_{Si} = 1,1 \text{ \AA}$).

L'augmentation de la taille des composés s'accompagne de la diminution du module de masse lorsque le taux de zirconium est augmenté. Le module de masse nous renseigne sur la rigidité du cristal et sa résistivité à la contrainte mécanique. En effet, pour une plus grande valeur de module de compressibilité, les matériaux perdent leur rigidité et deviennent moins résistants à la contrainte de cisaillement. Selon nos résultats (voir tableau III-1), les matériaux $Zr_xSi_{1-x}O_2$ deviennent rigides et plus compressibles lorsque la concentration de zirconium augmente. Généralement, les propriétés calculées de l'état fondamental de l'alliage $ZrSiO_4$ ($x = 0,5$), telles que les constantes de réseau d'équilibre a , c et les modules de compressibilité sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature [4-8]. Selon notre étude nous avons remarqué que pour certains alliages ($ZrSi_3O_8$ et Zr_3SiO_8) un manque de données expérimentales et théoriques apparaît. Nos résultats présentent une estimation et par conséquent des prédictions reste à les prouver par l'expérience [4-8].

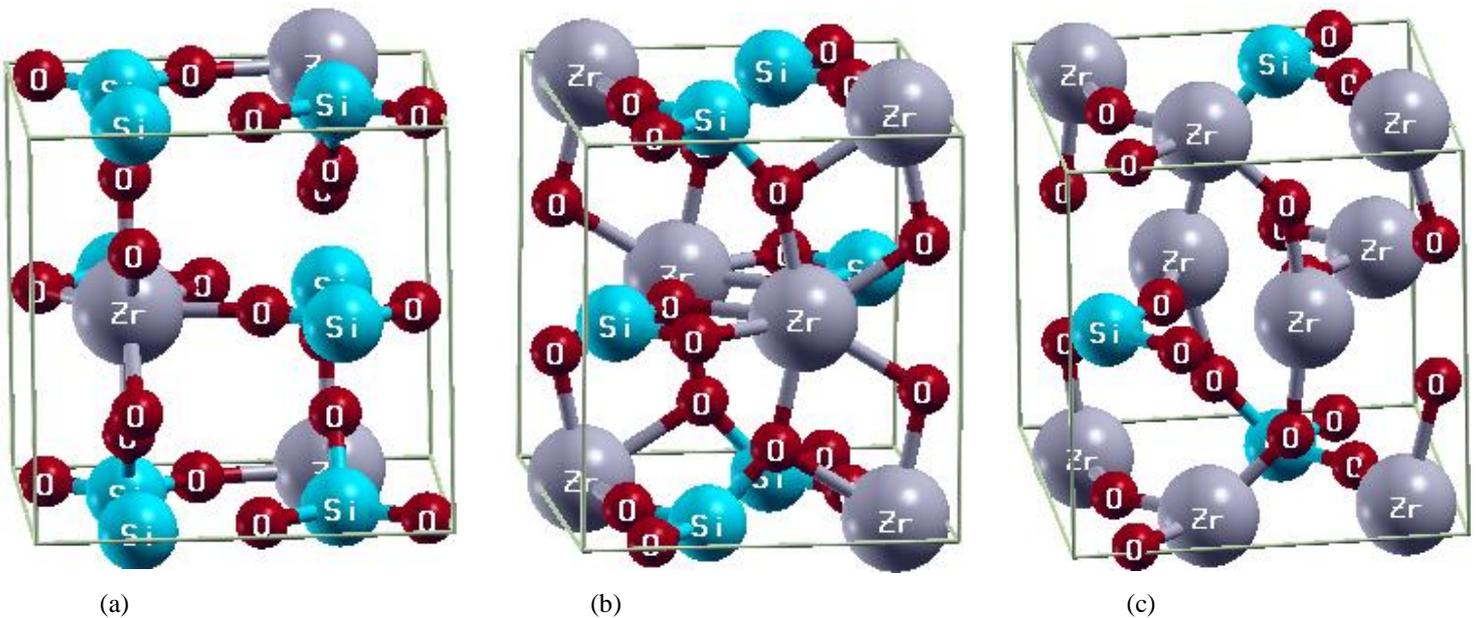


Figure III.1: Structure cristalline de (a) $ZrSi_3O_8$, (b) $ZrSiO_4$ and (c) Zr_3SiO_8

Pour assurer la stabilité des composés du titre, nous avons examiné la stabilité thermodynamique à travers le calcul de l'énergie de cohésion (E_{coh}) et de l'enthalpie de formation (ΔH_{for}) en utilisant la formule suivante[9,10] :

$$\begin{cases} E_{Coh}(Zr_xSi_{1-x}O_2)_{tetra} = E_{tot}^{Zr_xSi_{1-x}O_2} - [4xE_{Zr}^{atom} + 4(1-x)E_{Si}^{atom} + 8E_O^{atom}] & (2) \\ \Delta H_{for}(Zr_xSi_{1-x}O_2)_{tetra} = E_{tot}^{Zr_xSi_{1-x}O_2} - [4xE_{Zr}^{solid} + 4(1-x)E_{Si}^{solid} + 4E_{O_2}^{gas}] & (3) \end{cases}$$

Où : $E_{tot}^{Zr_xSi_{1-x}O_2}$ est l'énergie totale pour les alliages indiqués. Les (E_{Zr}^{atom} , E_{Si}^{atom} and E_O^{atom}) sont l'énergie totale des atomes (zirconium, silicium et oxygène), (E_{Zr}^{solid} , E_{Si}^{solid} and $E_{O_2}^{gas}$) ainsi que l'énergie totale de (solid zirconium, silicium solide et oxygène gazeux), respectivement, dans leurs structures entières.

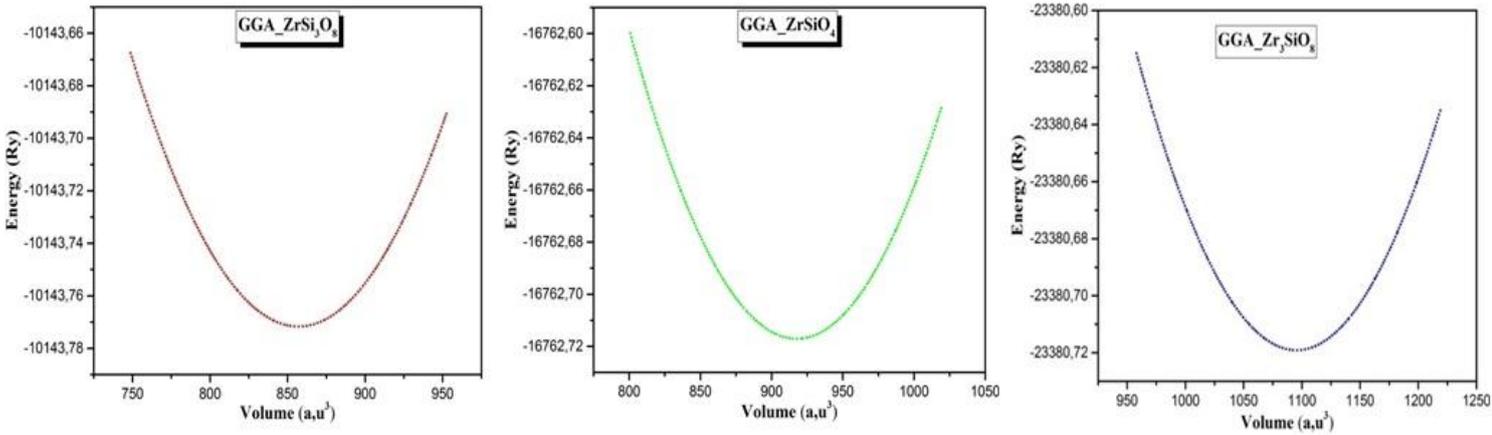


Figure III.2: Optimisation des volumes pour les composés $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 utilisant l'approximation GGA.

Toutes les quantités mentionnées dans la formule sont obtenues en effectuant un potentiel précis d'approximation GGA-PBE-sol-06[11]. Les valeurs obtenues de E_{coh} et ΔH_{for} sont résumées dans (Table III-1). des signes négatifs qui indiquent que les alliages du titre présentent une bonne stabilité thermodynamique, de plus, ces alliages ont pu être synthétisés facilement au laboratoire[12,13].

Pour comprendre la stabilité dynamique des alliages étudiés ici en connaissant leur comportement thermique, nous avons étudié la propriété des phonons à l'aide du package Phonopy[14] interfacé avec le code WIEN2k. Un atome du cristal est déplacé de sa position d'équilibre et en obtenant des structures cristallines perturbées, les propriétés dynamiques du réseau ont été analysées en termes de fréquences de phonons en tant que dérivée de second ordre de l'énergie totale par rapport aux déplacements atomiques [15,16]. Les courbes de dispersion des

phonons, il existe deux modes de phonons, le mode optique et le mode sonique. Le mode optique (une fréquence plus élevée) est obtenu lorsque deux atomes adjacents différents se déplacent l'un contre l'autre tandis qu'en mode sonique (une fréquence plus basse), ils se déplacent ensemble.

Table III-1: Paramètres de réseau calculés $a(\text{Å})$, $c(\text{Å})$, module de masse B (GaP), dérivée de la masse B_p , énergie de cohésion $E_{\text{Coh}}(\text{eV})$ en utilisant l'approximation GGA. $^*\Delta H$ calculé en utilisant l'approximation généralisée du gradient Perdew-Burk-Ernzerhof 2006 pour les solides.

Parameters	Compounds			
	ZrSi ₃ O ₈	ZrSiO ₄	Zr ₃ SiO ₈	
	Notre travail	Notre travail	autre travail	Notre travail
Constantes de réseau (a)	6.441 (Å) ^[28]	6.682(Å) ^[28]	6.700 ^[4]	6.870 (Å) ^[28]
			6.603 ^[5]	
			6.679 ^[6]	
			6.616 ^[7]	
Constantes de réseau (c)	6.072 (Å) ^[28]	6.04 (Å) ^[28]	6.012 ^[4]	6.819 (Å) ^[28]
			5.978 ^[5]	
			6.044 ^[6]	
			6.015 ^[7]	
Module de compressibilité(B(GPa))	217.233 ^[28]	222.85 ^[28]	224.000 ^[7]	172.555 ^[28]
			225.000 ^[8]	
Dérivée du module de compressibilité (B _p)	3.917 ^[28]	4.040 ^[28]	4.170 ^[7]	4.053 ^[28]
Énergie cohésive E _{Coh} (eV/atom)	-6.84 ^[28]	-7.48 ^[28]		-7.53 ^[28]
Enthalpie de formation (eV/atom)	-2.63 ^[28]	-2.87 ^[28]		-3.01 ^[28]

Les phonons sont des vibrations de réseau quantique formées par le mouvement collectif de nombreux atomes dans un réseau cristallin. L'énergie totale des phonons est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$E = nhw \quad \text{(III-4)}$$

ω est la fréquence angulaire de la vibration, n est le nombre de phonons et E est l'énergie totale.

Afin de prédire la phase stable et métastable de ces composés, nous avons utilisé pour calculer les courbes de dispersion des phonons en utilisant une supercellule avec 24 atomes et 200 k-point .La Fig.3. montre que nos calculs confirment que le zircon est le seul silicate de zirconium thermodynamiquement stable et l'absence de fréquences de phonons imaginaires vérifie avec succès que la phase (I41/amd-ZrSiO₄, I41/amd-Zr₃SiO₈ et I41/amd-ZrSi₃O₈) est dynamiquement stable .

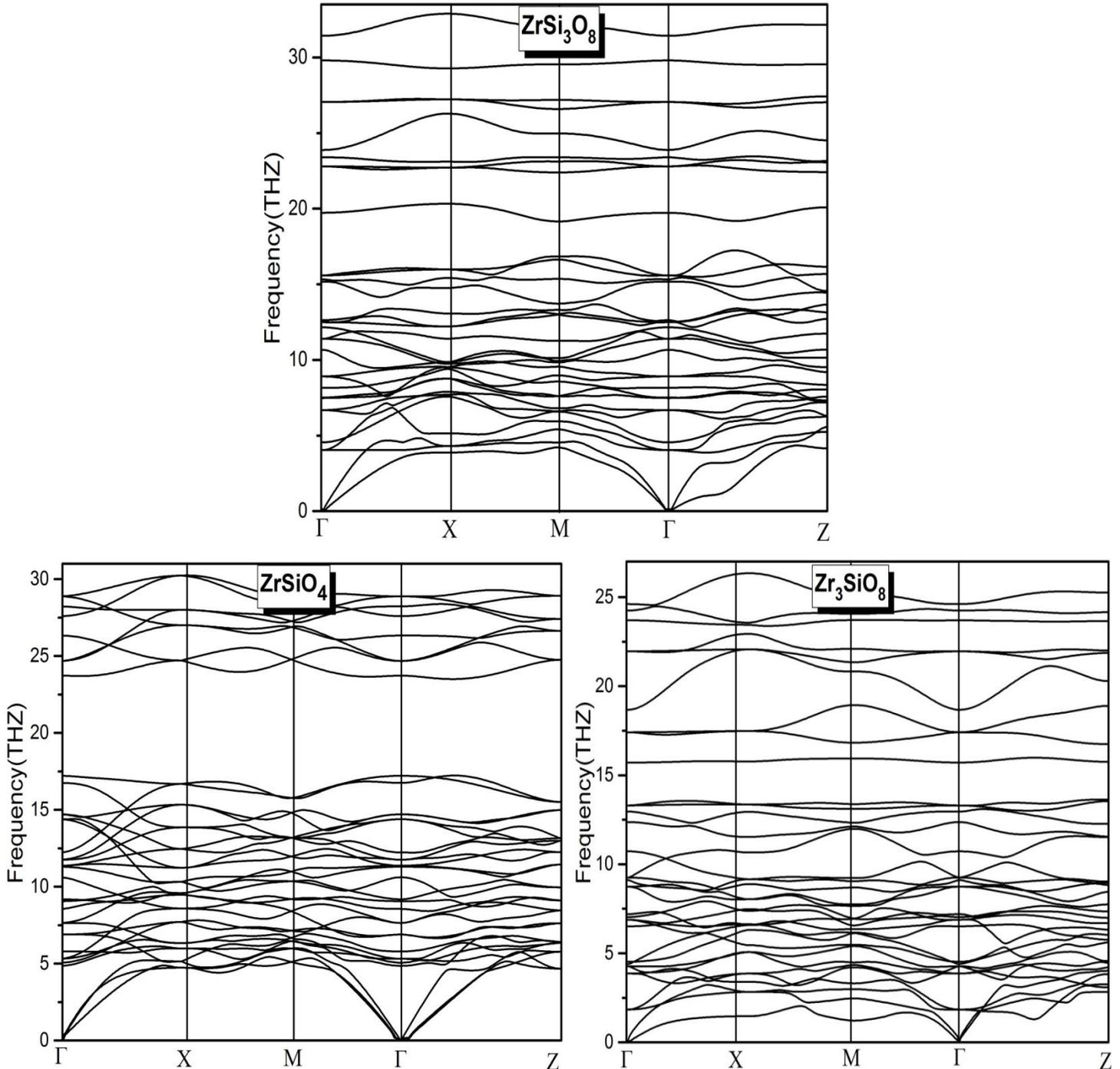


Figure III.3: Courbes de dispersion des phonons pour ZrSi₃O₈, ZrSiO₄ et Zr₃SiO₈ à pression ambiante.

III.2.2 Propriétés électroniques

III.2.2.1 Structure de bande et densité d'état

Nous présentons la structure électronique des composés étudiés pour une structure cristalline de groupe d'espace I41/amd. Les structures des bandes électroniques sont calculées le long des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin (points Γ , X, M et R) ainsi que les densités totales et partielles d'états sont projetées sur le même axe d'énergie pour les alliages ZrSi_3O_8 , ZrSiO_4 et Zr_3SiO_8 , respectivement.

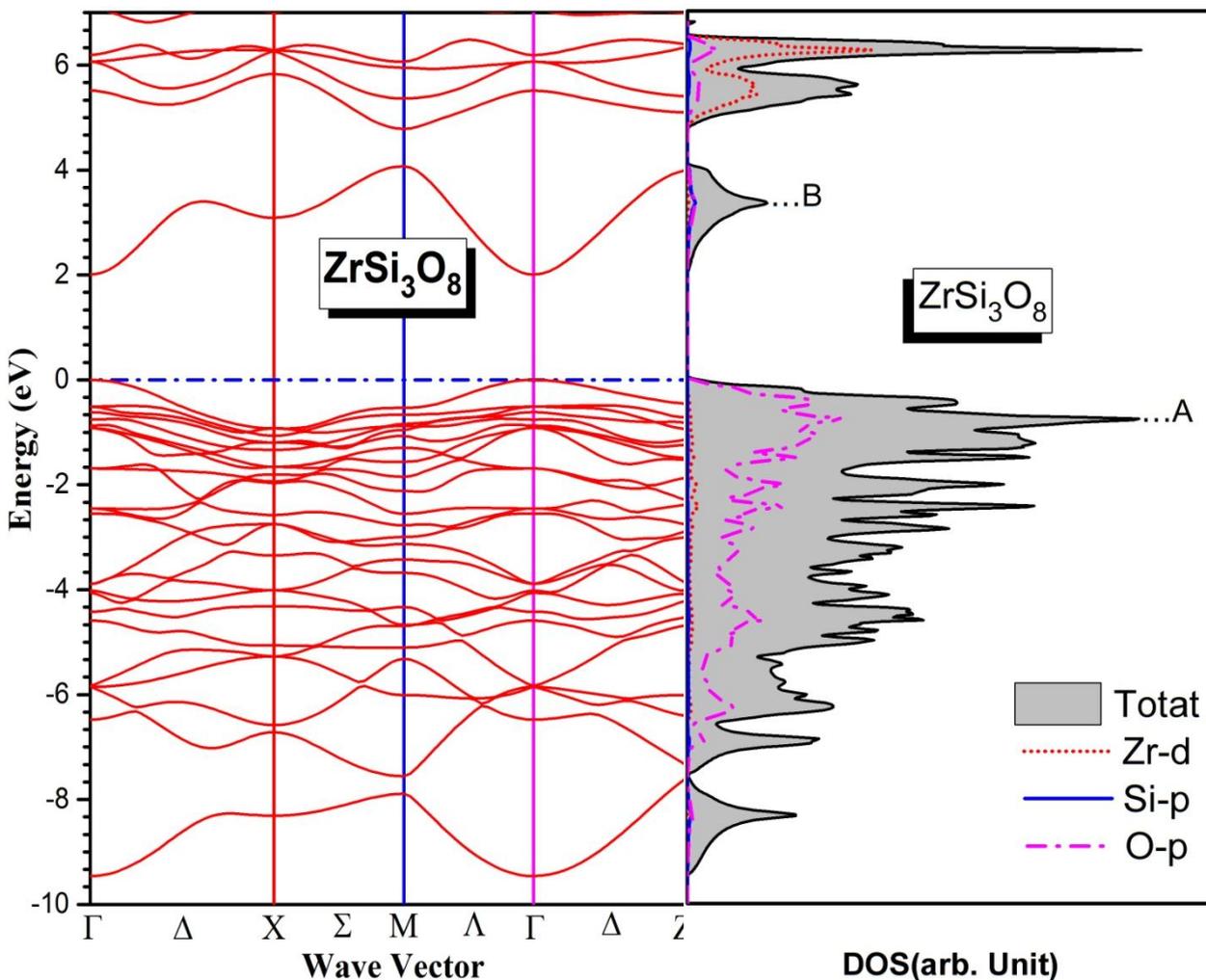


Figure III.4: Structure de bande et densités totales / partielles d'état (TDOS / PDOS) du composé ZrSi_3O_8 en utilisant l'approximation GGA.

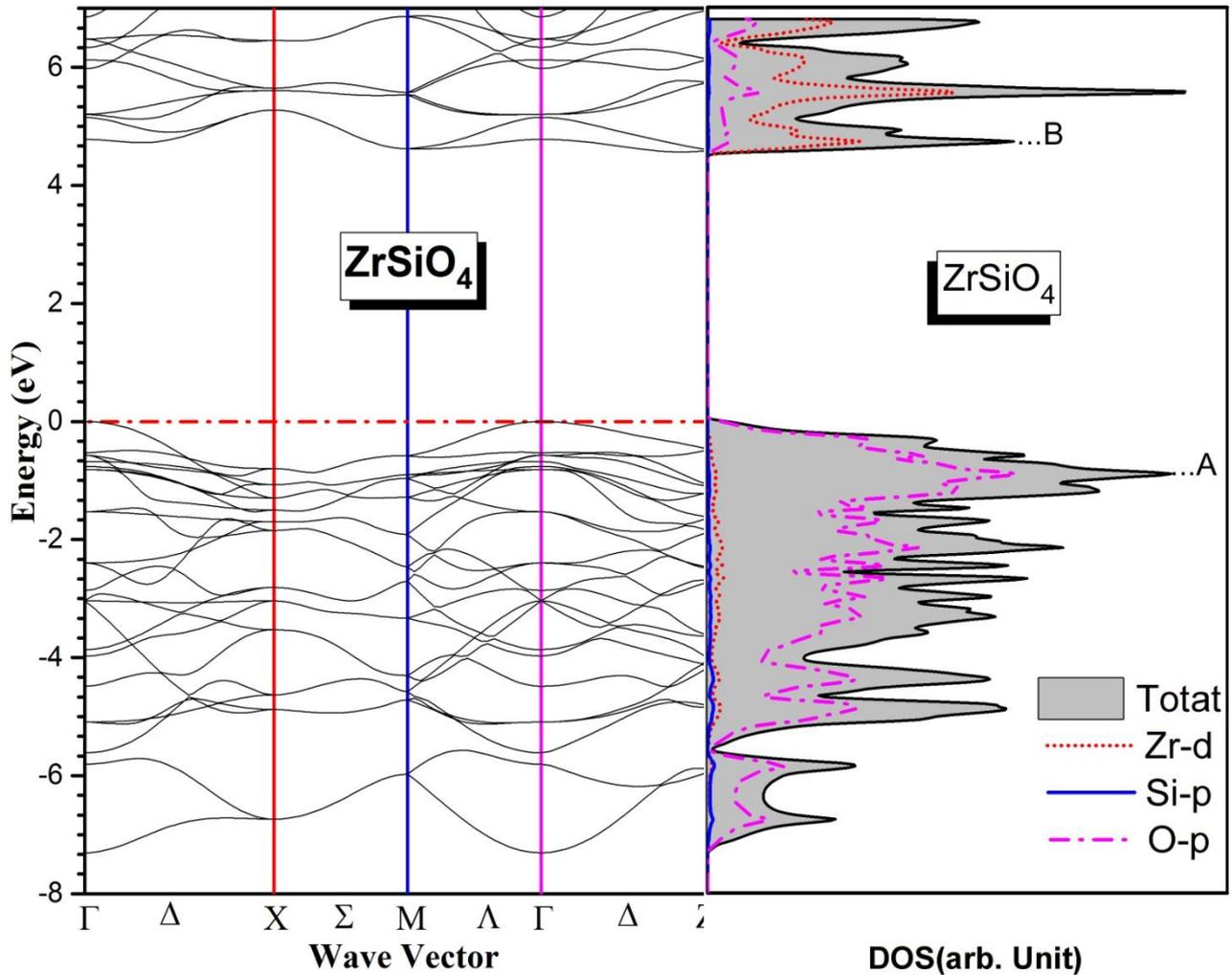


Figure III.5: Structure de bande et densités totales / partielles d'état (TDOS / PDOS) du composé $ZrSiO_4$ en utilisant l'approximation GGA.

A partir des courbes des densités partielles d'états (PDOS), nous observons que la bande de valence de Zr_3SiO_8 , $ZrSi_3O_8$ et $ZrSiO_4$ est principalement dominée par l'état 2p-O avec une faible contribution des états 3p-Si et 4d-Zr.

La densité d'état partielle de nos alliages montre que la bande de conduction est dominée par la forte contribution de l'état 4d-Zr avec l'orbitale 2p-O et une faible contribution de l'état 3p-Si. Elle présente des pics : un pic principal (A) pour Zr_3SiO_8 situé à -0,75 eV du dessous du niveau de Fermi induit par la présence de l'orbitale 2p de l'atome d'oxygène,

Un pic (B) situé à -2,71 eV construit par le mélange de l'orbitale 4d de l'atome Zr et de l'orbitale 2p de l'atome d'oxygène, et un pic (C) situé à -5,98 eV formé par la présence de l'orbitale 2p de l'oxygène et de l'atome de silicium.

Au-dessus du niveau de Fermi, un pic principal (D) situé à 4,22 eV formé principalement par la contribution des orbitales 4d-Zr et 2p-O. De plus, on peut en déduire que les orbitales 2p-O et

4d-Zr sont responsable de la transition électronique de la valence à la bande de conduction avec une large bande interdite à caractère indirecte (Γ -M) de 3,675 eV.

Pour le composé hypothétique $ZrSi_3O_8$, nous observons deux pics importants, le premier dans la bande de valence de pic (A) situé à -0,75 eV et construit par le mélange d'orbitale 4d-Zr et 2p-O, le second dans la bande de conduction appelé pic (B) situé à 3,34 eV et formé par l'hybridation de l'orbitale 4d-Zr, 2p-Si et 2p-O. Il est bien connu que ces orbitales 2p-O, 4d-Zr et 2p-Si sont responsables de la transition électronique de l'état occupé à l'état inoccupé en donnant une bande interdite à caractère directe (Γ - Γ) de 2,008 eV.

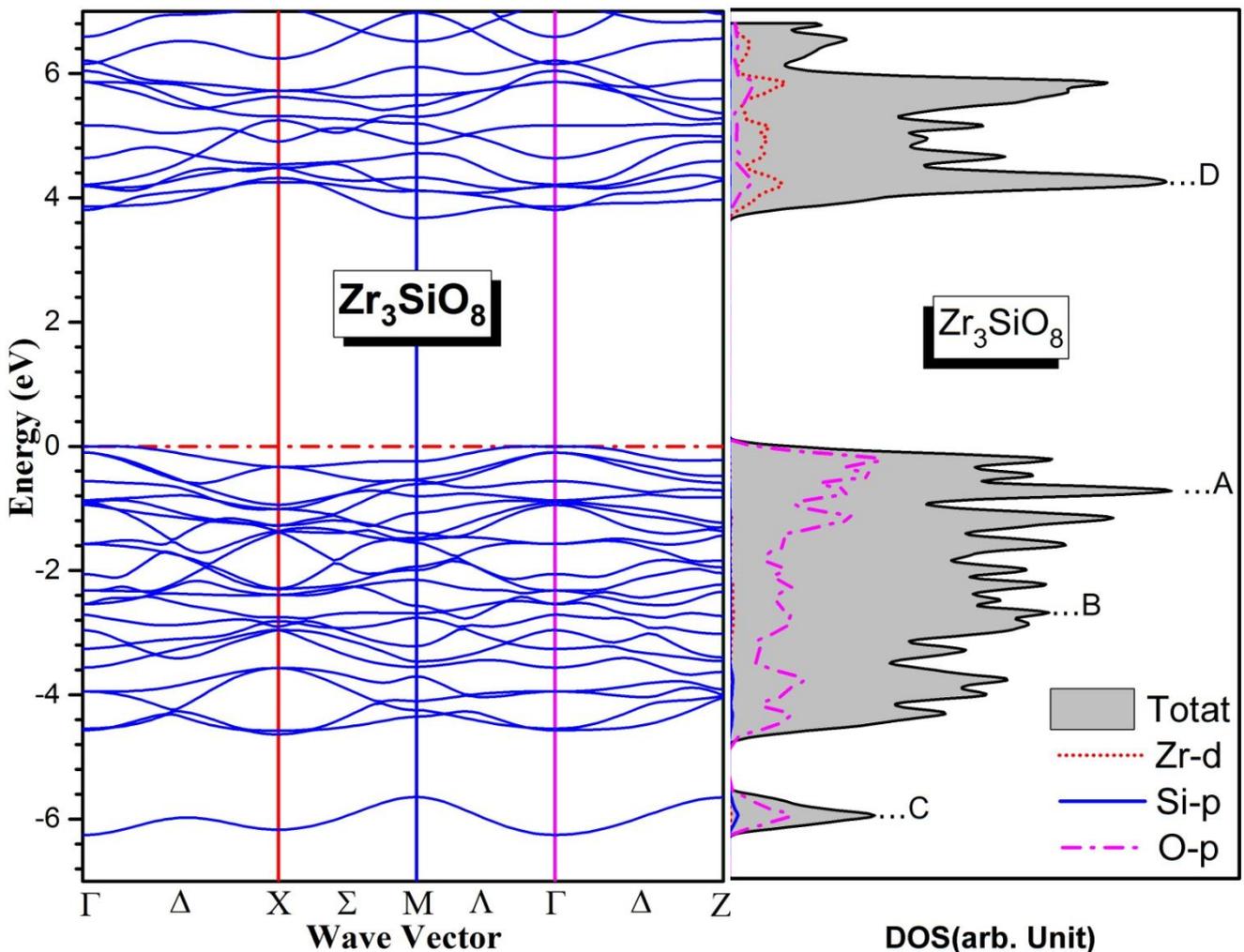


Figure III.6: Structure de bande et densités totales / partielles d'état (TDOS / PDOS) du composé Zr_3SiO_8 en utilisant l'approximation GGA.

En passant au composé $ZrSiO_4$, nous observons clairement que sa bande de valence est dominée principalement par les orbitales 4d-Zr et 2p-O, caractérisé par un pic (A) situé à -0,90 eV. Tandis que sa bande de conduction présente un pic (B) situé à 4,72 eV, formé principalement par les orbitales (4d-Zr et 2p-O). Sa bande interdite est à caractère indirecte de 4,565 eV située dans la direction Γ -M.

Tableau III-2 : Bande interdite calculée et nature de nos composés $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 , en utilisant l'approximation GGA.

Composés	Énergie de gap (eV)			
	Notre travail		Autre travail	
	Valeur	Direction	Valeur	Direction
$ZrSi_3O_8$	2.008 ^[28]	Direct Γ - Γ ^[28]		
$ZrSiO_4$	4.565 ^[28]	Indirect Γ - M ^[28]	4.43 ^[4]	
			4.45 ^[17]	
			4.64 ^[7]	Indirect ^[7]
			4.84 ^[3]	
			6.50 ^[18]	
Zr_3SiO_8	3.675 ^[28]	Indirect Γ - M ^[28]		

Pour mieux comprendre l'effet du taux de zirconium (x) sur la bande interdite des alliages $Zr_xSi_{1-x}O_2$, nous avons étudié, sur la Figure III-7, l'évolution du gap (bande interdite) en fonction du taux x et plus précisément pour des compositions de 0.25, 0.50 et 0.75. Nous observons que la bande interdite de $ZrSiO_4$ (correspondant $x=0,50$) présente une réduction lorsque le taux de zirconium commence à augmenter de 0,25 à 0,75. Cela nous permet de conclure que la bande interdite des alliages $Zr_xSi_{1-x}O_2$ présente une optimisation.

Pour beaucoup plus de précision vous référez autableau III-2 ou les données théoriques et expérimentales sont disponibles dans la littérature[3, 4,7,17,18] .Nos résultats avec une estimation assez grande sont en bon accord avec les investigation stableau III-2.

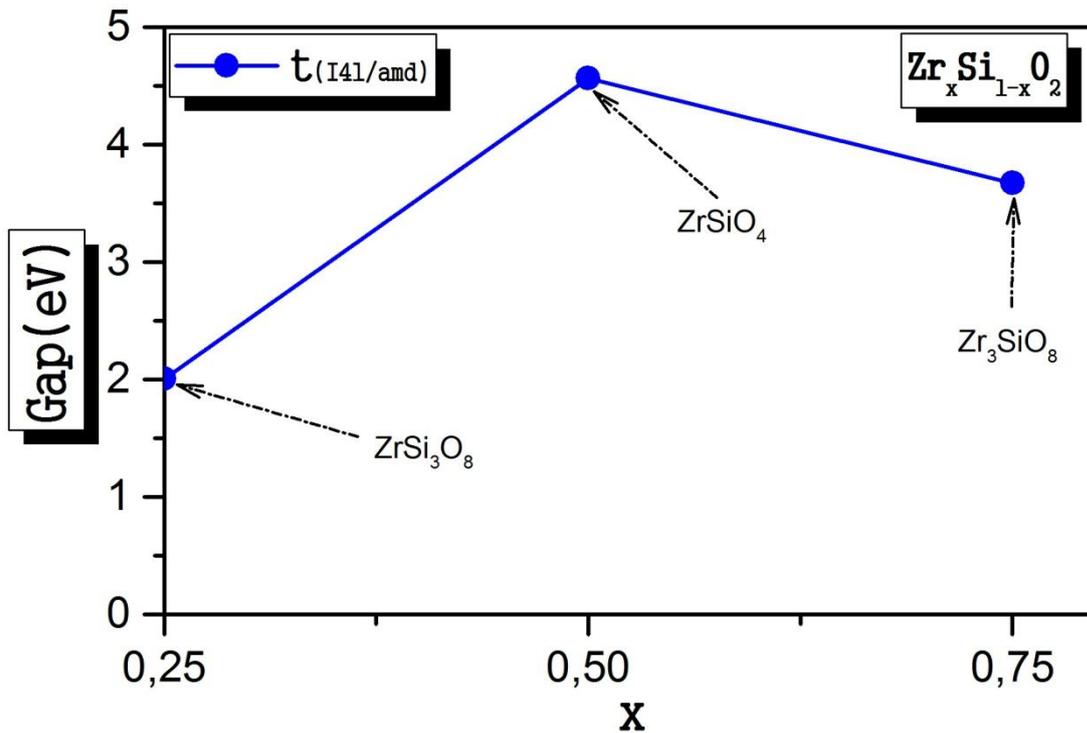


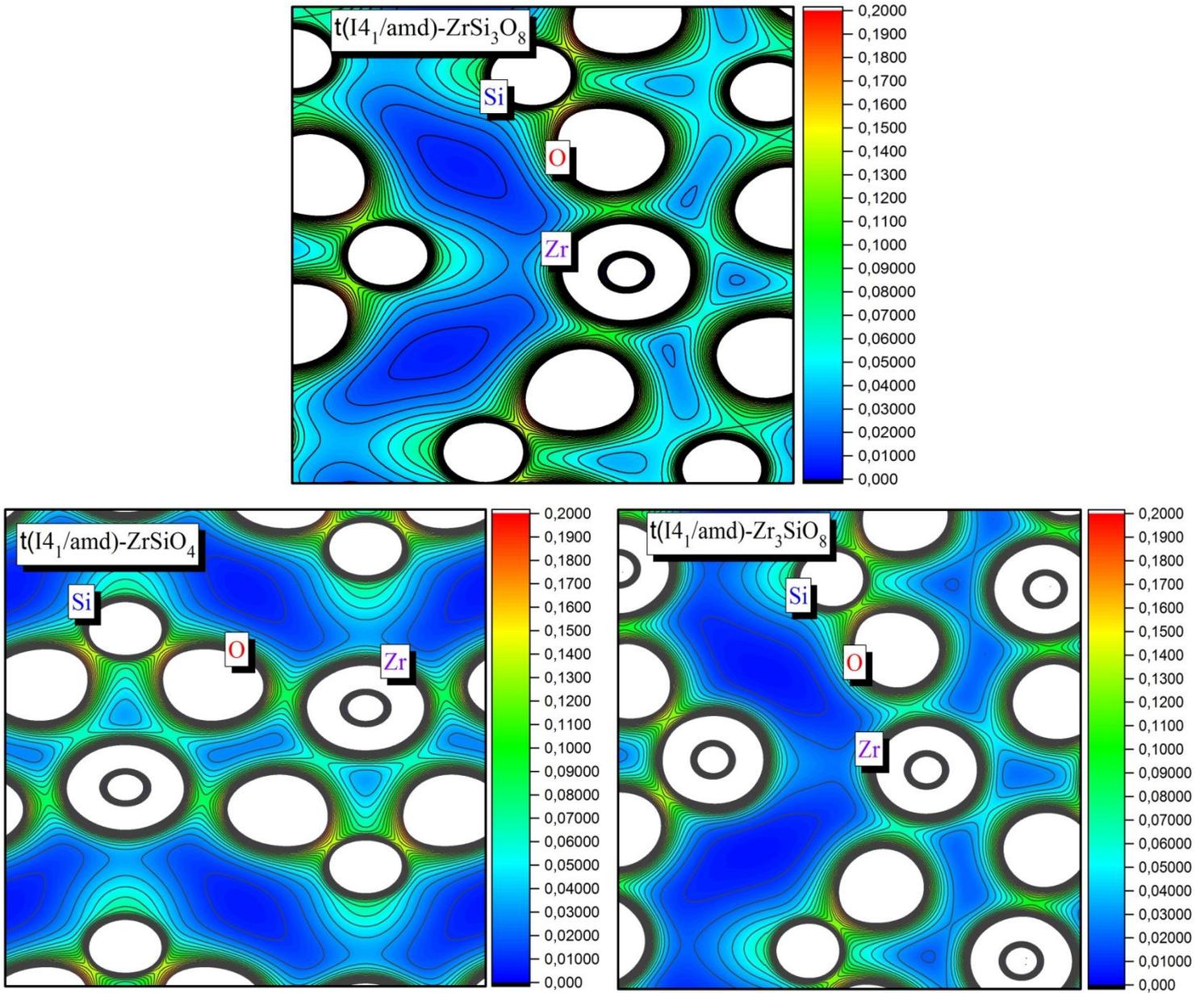
Figure III.7: Énergie d'écart par rapport aux concentrations x .

III.2.2.2 La densité de charge

Dans l'ordre de s'informer sur la nature de la liaison et son caractère nous avons présentes la densité de charge de $ZrSiO_4$, Zr_3SiO_8 et $ZrSi_3O_8$. Nous avons étudié sa projection sur des plans (hkl), en utilisant l'approximation GGA qui nous aide à calculer aussi sa variation via la dérivée de la liaison.

Nos résultats obtenus sont affichés sur la figure III-8 de nature topologiquement similaire. Ces résultats montrent aussi que sa distribution via la distance est pratiquement sphérique autour de l'atome Zr, ce qui montre que les niveaux 4d-Zr sont entièrement remplis. Tandis que la distribution autour de l'atome Si est à semi-sphérique, ce qui illustre que les niveaux 2p-Si sont partiellement remplis.

Nous remarquons un chevauchement entre les états des atomes Zr, Si et O ce qui indique que la nature est purement covalente et une grande rigidité de nos composés.



FigureIII.8: Densités de charge des composés $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 en utilisant l'approximation GGA

III.2.3 Les propriétés optiques

Notons que les propriétés optiques des matériaux jouent un rôle très important dans la connaissance des applications technologique et notamment industrielles. Alors la connaissance de l'originalité et de la nature des différents processus d'excitations nous permet de mieux comprendre l'effet de l'interaction lumière-matière. D'ailleurs, l'énergie lumineuse se scinde en 3 parties absorbée, réfléchié et diffusé. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique complexe qui présente un rôle important. Cette fonction diélectrique s'écrit dans la formule complexe [19] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III-5})$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle de la fonction diélectrique complexe, liée à la polarisation du milieu, et $\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire qui caractérise l'absorption du matériau.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ peut être calculée à partir de l'élément de matrice d'impulsion entre les fonctions d'onde occupées et inoccupées dans les règles de sélection tandis que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe peut être obtenue en utilisant la relation de Kramers-Kronig [20]. Les parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique (ω) sont données par :

$$\varepsilon_2^{ij} = \frac{4\pi^2 \varepsilon^2}{\Omega m^2 \omega^2} \sum_{kn \sigma} \langle kn \sigma | p_i | kn' \sigma \rangle \langle kn' \sigma | p_j | kn \sigma \rangle f_{kn} (1 - f_{kn'}) \delta(e_{kn} - e_{kn'} - \hbar \omega) \quad (\text{III-6})$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III-7})$$

Un paramètre important de cette fonction $\varepsilon_1(\omega)$ est celle de fréquence nulle $\varepsilon_1(0)$ appelée constante diélectrique statique (où seule la contribution électronique est prise en compte) est liée au gap électronique et expliquée par le modèle de Penn [21, 22] donné par l'expression suivante :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_g} \right) \quad (\text{III-8})$$

Où $\hbar \omega_p$ est l'énergie du plasma ; un petit écart d'énergie donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$.

Toutes les autres constantes optiques telle que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la perte d'énergie $L(\omega)$ sont calculées via $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ [23-26] :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} K(\omega) \quad (\text{III-9})$$

$$n(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-10})$$

$$k(\omega) = \left(-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-11})$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III-12})$$

$$L(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right| \quad (\text{III-13})$$

III.2.3.1 La fonction diélectrique

La figure III-9 montre l'évolution des parties réelles $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 calculées à l'aide du GGA. Nous remarquons l'existence de deux polarisations : une ordinaire (selon la direction x et y) et l'autre extraordinaire (selon la direction Z) et ceci selon la relation suivante :

$$\varepsilon_{1,2}(\omega) = \frac{\varepsilon_x(\omega) + \varepsilon_y(\omega) + \varepsilon_z(\omega)}{3} \quad (\text{III} - 14)$$

L'analyse du spectre $\varepsilon_2(\omega)$ (Figure III-(9.b)) montre que le premier point critique se produit à environ 1,78, 2,92 et 1,95 eV pour $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 respectivement. Ce point représente le seuil des transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction $\Gamma_v-\Gamma_c$ pour $ZrSi_3O_8$ et les transitions électroniques indirectes Γ_v-M_c pour les alliages $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 ; c'est ce qu'on appelle le seuil d'absorption fondamental. Cela signifie que la conductivité électrique de ces composés peut s'améliorer à partir d'énergies d'excitation élevées. La contribution la plus importante à ce seuil peut probablement être attribuée aux transitions inter-bandes formées par transfert d'électrons entre les états occupés, dominés par les états O-p, et les états inoccupés formés par l'hybridation des états Si-p et Zr-d.

Le pic principal, qui reflète le maximum d'absorption, est situé à 7,63, 7,27 et 6,03 eV pour les composés $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 respectivement.

La figure III-(9.a) illustre la variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 . Nous avons remarqué que pour tous ces composés la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ augmente jusqu'à des valeurs maximales à une certaine énergie. Ensuite, il diminue progressivement et devient négatif aux valeurs d'énergie suivantes : 10,65 eV ($ZrSi_3O_8$), 9,54 eV ($ZrSiO_4$) et 7,91 eV (Zr_3SiO_8), où la dispersion à ces valeurs d'énergie est nulle et donc l'absorption est maximale. Les valeurs de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ des composés $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 sont présentés dans le tableau III-3.

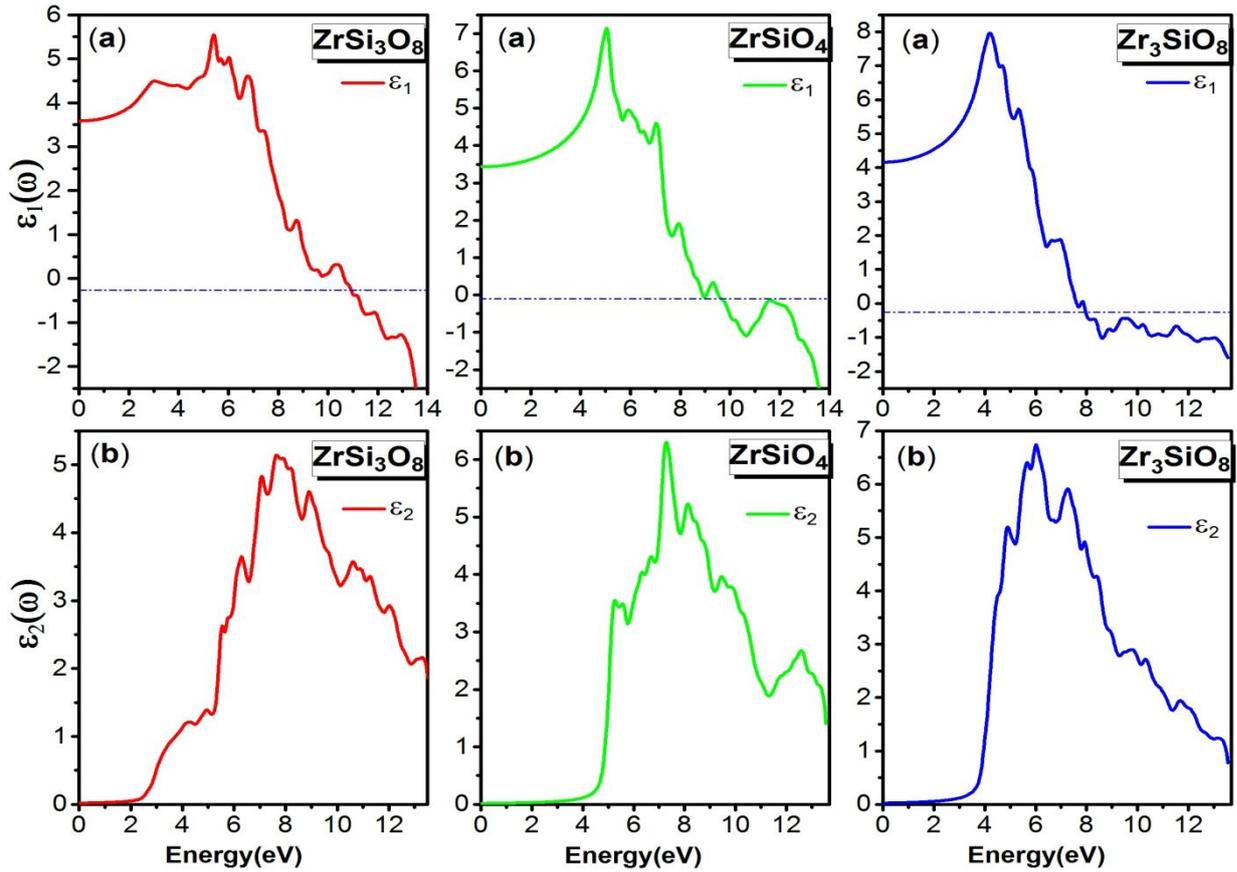


Figure III.9: Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 en utilisant l'approximation GGA.

Suite a notre étude, et vue l'inexistence des données expérimentales nous concluons que les valeurs de $\epsilon_1(0)$ augmentent avec la diminution de l'écart d'énergie E_g . Ce résultat peut être expliqué par le modèle de Penn [21, 22].

Tableau III-3 : Constante diélectrique statique calculée $\epsilon_1(0)$, indice de réfraction statique $n(0)$ et coefficient de réflectivité statique $R(0)$ pour les composés $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 .

Compound	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$ (%)
$ZrSi_3O_8$	3.58	1.91	9.53
$ZrSiO_4$	3.43	1.87	8.93
Zr_3SiO_8	4.16	2.02	11.71

III.2.3.2 Le coefficient d'absorption

Les spectres d'absorption linéaire de nos composés vue en haut sont présentés sur la figure III-(10.a). Le seuil d'absorption, correspondant à la bande interdite d'énergie, commence à environ 3,11 eV, 4,62 eV et 3,88 eV pour $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 respectivement. Ce seuil d'absorption est dû aux transitions électroniques des états O-2p occupés situés au sommet des

bandes de valence vers les états 4Zr-d vide qui dominant la partie inférieure de la bande de conduction. Le premier pic du spectre d'absorption se produit à 6,38 eV pour ZrSi₃O₈, 5,63 eV pour ZrSiO₄ et 6,46 eV pour Zr₃SiO₈. Nous concluons que nos composés se caractérisent par une très faible absorption dans le domaine visible.

III.2.3.3 Indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'extinction $k(\omega)$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ obtenus pour ces composés sont portés sur les figures III-(10.b) et III-(10.c). A partir de ces chiffres, nous pouvons voir que le profil de ces dernières quantités est presque similaire pour ces composés. Dans le visible [1,59 eV-3,26 eV] l'indice de réfraction de ces composés varie entre (1,91-2,14) pour ZrSi₃O₈ et (1,84-2,02) pour ZrSiO₄ et (2,06-2,36) pour Zr₃SiO₈. Dans la région ultraviolette [3,26 eV-12,4 eV], ces spectres diminuent avec l'augmentation de l'énergie des photons. The value of static refractive index $n(0)$ for ZrSi₃O₈, ZrSiO₄ and Zr₃SiO₈ are 1.91, 1.87 and 2.02 respectively (show Table. 3). The refractive index spectra show that the values of these compounds reach a maximum value of 2.39, 2.71 and 2.85 at energies 5.40, 5.07 and 4.23 eV, respectively.

Le coefficient d'extinction $K(\omega)$ représente le phénomène d'absorption dans l'indice de réfraction complexe, il est directement lié au coefficient d'absorption. Le coefficient d'extinction commence à croître à partir d'un seuil qui est représenté par le gap optique ; ce seuil est égal à 2,07 eV pour ZrSi₃O₈ et 4,61, 3,79 pour les composés ZrSiO₄ et Zr₃SiO₈ respectivement.

III.2.3.4 Réflectivité $R(\omega)$ et fonction de perte d'énergie des électrons $L(\omega)$

La réflectivité de la lumière est importante dans le calcul des propriétés optiques, les figures III-(10.d) et III-(6.e) illustrent les spectres de réflectivité optique $R(\omega)$ et les spectres de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ pour ZrSi₃O₈, ZrSiO₄ et Zr₃SiO₈, respectivement. L'analyse des spectres de réflectivité $R(\omega)$, montre que la réflectivité commence à augmenter à partir d'une valeur relativement basse 9,53% pour ZrSi₃O₈, 8,93% pour ZrSiO₄ et 11,71% pour Zr₃SiO₈, dans le visible, tous ces composés présentent une faible réflectivité (moins de 15%). Ensuite, la réflectivité diminue rapidement pour des énergies plus élevées. Cela signifie que ces substances se comportent comme des semi-conducteurs. Le coefficient de réflectivité statique $R(0)$ pour ces matériaux est présenté dans le tableau III-3

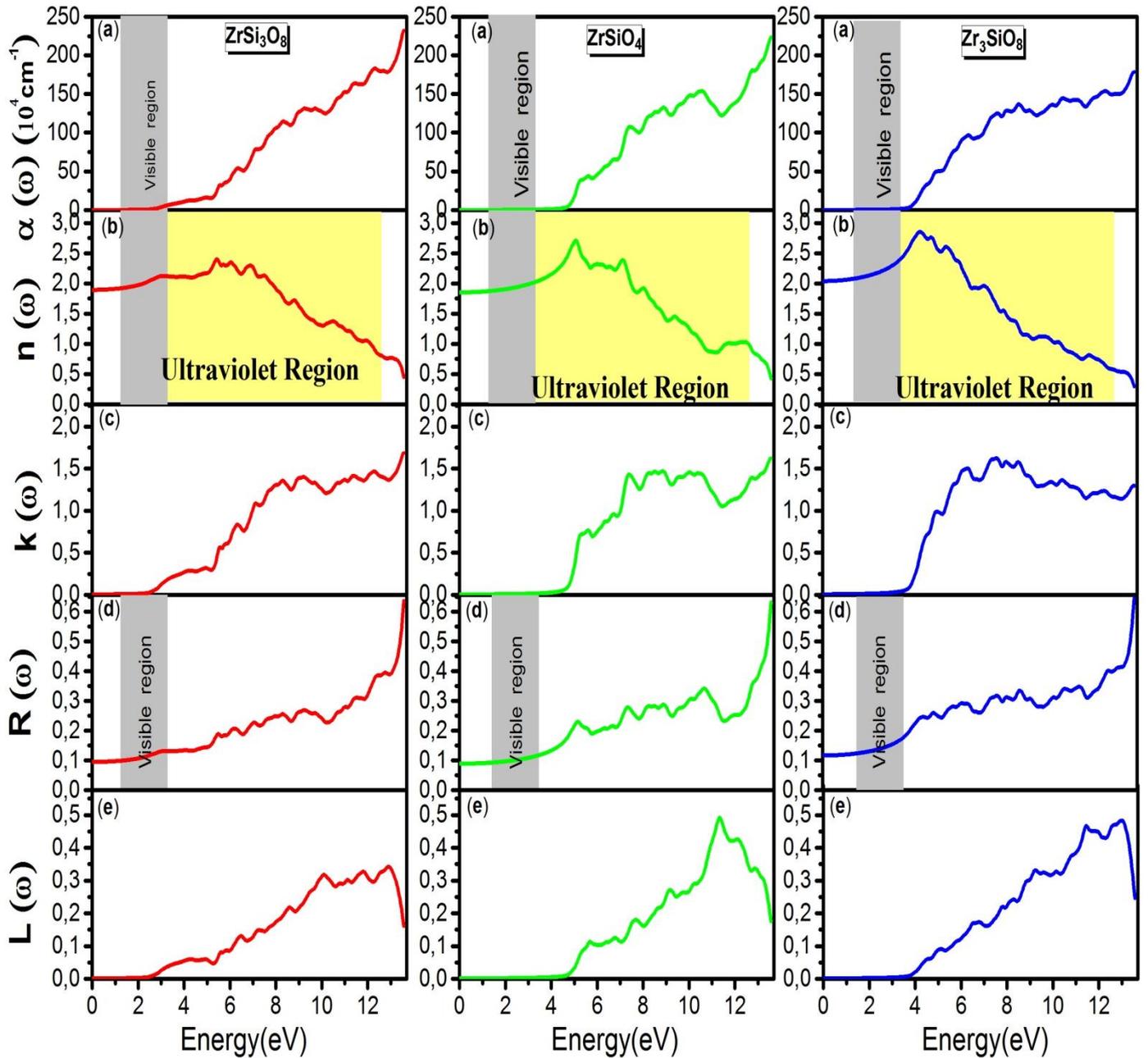


Figure III.10: Variation de : (a) coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, (b) indice de réfraction $n(\omega)$, (c) coefficient d'extinction $k(\omega)$, (d) réflectivité $R(\omega)$, et (e) perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ et Zr_3SiO_8 en utilisant l'approximation GGA.

La fonction de perte d'énergie électronique $L(\omega)$ d'un matériau est un paramètre important décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant le matériau. Dans ce cas, nous représentons le $L(\omega)$ pour un intervalle d'énergie [0 – 13,5 eV]. Les pics apparaissant dans le spectre $L(\omega)$ représentent une propriété associée à la résonance plasma provoquée par une oscillation collective d'électrons de valence se produisant à la fréquence plasma ω_p [27]. Les pics importants de la fonction $L(\omega)$ sont situés à des énergies de 10,05 eV pour $ZrSi_3O_8$, 11,33 eV pour $ZrSiO_4$ et 13,05 eV pour Zr_3SiO_8 correspondant à des réductions brutales de $R(\omega)$.

References

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Schwarz, wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2016.
- [2] Perdew, John P.; Burke, Kieron; Ernzerhof, Matthias (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. , **77**(18), 3865–3868.
- [3] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30** (9) (1944) 244–247.
- [4] Jin Zhang, Qingfeng Zeng, Artem R. Oganov, Dong Dong, Yunfang Liu, Physics Letters A **378** (2014) 3549–3553.
- [5] Boris A. Kolesov, Charles A. Geiger, Thomas Armbruster, European Journal of Mineralogy **13**(5) (2001) 939–948.
- [6] Mikhail B. Smirnov, Sergey V. Sukhomlinov, and Konstantin S. Smirnov, Physical Review B **82** (2010) 094307.
- [7] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures 2nd Ed, Vo 3, Interscience Publishers Inc, John Wiley & Sons, New York, 1965.
- [8] Jean-Paul Crocombette, Dominique Ghaleb, Journal of Nuclear Materials **257** (3) (1998) 282–286.
- [9] Halati, M. S., Benchenane, H., Bouzlama, M., Mokadem, A., Ouerdane, A., Bedjaoui, A., ... Baizid, A. (2021). Electronic and optical properties of ZnSe by theoretical simulation TB-mBJ (Tran-Blahamodified Becke Johnson) associated to analysis techniques XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy); REELS (Reflective Electron Energy Loss Spectroscopy) and PLS (Photoluminescence Spectroscopy). Applied Surface Science, 566, 150690.
- [10] K. Boudiaf, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, R. Khenata, S. Bin-Omran, N. Guechi, Electronic and thermoelectric properties of the layered BaFAgCh (Ch = S, Se and Te): First-principles study, J. Alloys Compd. **759** (2018) 32–43.
- [11] Dongho Nguimdo, G. M.; Joubert, Daniel P. (2015). A density functional (PBE, PBEsol, HSE06) study of the structural, electronic and optical properties of the ternary compounds AgAlX₂ (X = S, Se, Te). The European Physical Journal B, 88(5), 113–.
- [12] K. Boudiaf, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, R. Khenata, S. Bin-Omran, N. Guechi, Journal of Alloys and Compounds **759** (2018) 32–43.
- [13] Halati, M. S., Benchenane, H., Bouzlama, M., Mokadem, A., Ouerdane, A., Bedjaoui, A., ... Baizid, A. Applied Surface Science **566**, 150690 (2021).
- [14] Atsushi Togo and Isao Tanaka, "First principles phonon calculations in materials science", Scr. Mater., **108**, 1-5 (2015).
- [15] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Europhys. Lett. **32** (1995) 729.
- [16] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, Phys. Rev. B **43** (1991) 7231.
- [17] Ting-Ting Jiang, Qing-Qing Sun, Ye Li, Jiao-Jiao Guo, Peng Zhou, Shi-Jin Ding and David Wei Zhang, Journal of Physics D: Applied Physics **44**(18) (2011) 185402.
- [18] W.J. Qi, R. Nieh, E. Dharmarajan, B.H. Lee, Y. Jeon, L. Kang, K. Onishi, J.C. Lee, Ultrathin zirconium silicate film with good thermal stability for alternative gatedielectric application, Appl. Phys. Lett. **77**(11) (2000) 1704–1706.

- [19] Claudia Ambrosch-Draxl, Jorge O. Sofo, *Computer Physics Communications***175** (1) (2006) 1–14.
- [20] Yang Ze-Jin, Guo Yun-Dong, Li Jin, Liu Jin-Chao, Dai Wei, Cheng Xin-Lu and Yang Xiang-Dong, *Chinese Physics B* **19**(7) (2010)077102.
- [21] David R. Penn, *Physical Review***128** (5) (1962)2093.
- [22] A.H.Reshak, Z. Charifi, H. Baaziz, *The European Physical Journal B***60** (2007) 463-468.
- [23] Z. E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached and M. S. Aida, *Journal of Electronic Materials***45** (10) (2016) 5082–5095.
- [24] X. D. Zhang, M. L. Guo, C. L. Liu, L. A. Zhang, W. Y. Zhang, Y. Q. Ding, Q. Wu & X. Feng, *The European Physical Journal B* **62** (2008)417-421.
- [25] H. Rached, S. Bendaoudia and D. Rached, *Materials Chemistry and Physics***193** (2017) 453–469. .
- [26] A. Settouf, H. Rached, N. Benkhetou, D. Rached, *Computational Condensed Matter***19** (2019) e00377.
- [27] Mark Fox Reviewed by George F. Bertsch, "Optical Properties of Solids", *American Journal of Physics***70** (2002) 1269-1270.
- [28] M. Ould Moussa et al. , *AppliedPhysics A*, **128** (2022) 1-14

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés optoélectroniques de la famille des alliages $Zr_xSi_{1-x}O_2$ à base de l'oxygène avec x est constante stœchiométrique variant de 0.00 à 1.00. Ces composés qui peuvent trouver diverses applications dans le domaine de la technologie moderne et plus particulièrement dans le domaine de la détection de la lumière dans la gamme ultraviolette résultent de la combinaison de deux composés binaires SiO_2 et ZrO_2 .

Ce travail a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW). Une méthode qui repose sur plusieurs approximations en particulier celle du gradient conjugué (GGA) appartient à l'ensemble des méthodes dite *ab-initio* trouve ces applications numériques via un code nommé *wien2k* permet de compléter, voire même se substituer aux données expérimentales.

Dans la première partie de cette thèse nous avons réalisé une série de calculs *ab initio* pour déterminer diverses propriétés optoélectroniques de (ZrO_2 , SiO_2 , $ZrSiO_4$, Zr_3SiO_8 et $ZrSi_3O_8$). Les paramètres de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression qui ont montré une bonne concordance avec les données expérimentales [4-8,17, 28]

Nos résultats trouvés de la structure électronique confirment la nature directe et indirecte du gap qui est de l'ordre de 4,565 eV et 3,675 eV dans la direction Γ -M. Cependant, $ZrSi_3O_8$ a une bande interdite directe de 2,008 eV dans la direction Γ - Γ ., montrant ainsi leur utilité dans le domaine de la technologie actuelle.

Afin d'approfondir notre compréhension de la composition stœchiométrique de nos composés tels que $ZrSiO_4$, Zr_3SiO_8 et $ZrSi_3O_8$ nous avons calculé l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, le coefficient d'extinction, la réflectivité et la perte d'énergie. Les résultats trouvés nous ont conduit à déduire que le $ZrSiO_4$, Zr_3SiO_8 et $ZrSi_3O_8$ sont de bons candidats pour la construction de détecteurs de lumière dans des gammes spécifiques.



Theoretical investigation on the optoelectronic properties of $Zr_xSi_{1-x}O_2$ tetragonal hypothetical alloys from zircon family

M. Ould Moussa¹ · S. Kouidri² · H. Rached^{3,4} · S. Haid⁵ · N. Beloufa⁶ · I. Ouadha³ · M. El Keurti¹ · S. Meliani¹ · A. Ben Slimane¹

Received: 29 October 2021 / Accepted: 3 February 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2022

Abstract

Herein, we present our numerical results of $Zr_xSi_{1-x}O_2$ solid solutions (with $x=0-1$) in order to predict new tetragonal hypothetical compounds from Zircon family. We have used the full-potential linearized augmented plane waves method based on the density functional theory DFT within GGA approximation as implemented in *WIEN2k* code to investigate the structural and optoelectronic properties of the named compounds. We have studied, in first step, the properties of the $ZrSiO_4$ compound, where the obtained results are compared to several theoretical and experimental investigations. Secondly, we have predicted new hypothetical compounds for the Zircon family $ZrSi_3O_8$ and Zr_3SiO_8 which crystallize in $I4_1/amd$ space group. Whatever, the chemical stability of the alloys under study was checked with both formation enthalpy and cohesive energy. Furthermore, the phonon dispersion results indicated this aspect also. The electronic properties reveals a strong $p-d$ covalent hybridization between Zr and O. The Zr_3SiO_8 compound exhibits a large indirect band gap, while the $ZrSi_3O_8$ presents a direct band gap of 2.008 eV at Γ point. The optical quantities inspired from the dielectric function calculation are also calculated and discussed in details.

Keywords $ZrSi_3O_8$ · Zr_3SiO_8 · *Ab-initio* study · FP-LAPW · Optoelectronic properties

1 Introduction

The zircon family alloys are indispensable materials for their diverse technological applications not only in electronics field but also in metallurgical industry and chemical industry [1, 2]. The zirconium oxide compound (ZrO_2) is used to manufacture a catalyst system for the desired carbon dioxide conversion and others chemicals reactions [2]. In the recent years, the zirconium silicate alloys have been attracted the attentions of the experimental and the theoretical researcher groups [3–5] due to their interest electronic and optical properties. One of the most zircon family alloys studied is the $ZrSiO_4$ which it can be crystallized on two phases according the pressure value, the first one is the zircon phase at ambient pressure (at low pressure) but when compressed under hydrostatic pressure it converts into scheelite phase. The scheelite type $ZrSiO_4$ was first synthesized by Reid and Ringwood [6] and was confirmed by Liu [7] at pressure up to 20 GPa. The $ZrSiO_4$ has a wide band gap (in order of 4.43 eV), large band offsets, low thermal conductivity and low coefficient of thermal expansion [8] these useful proprieties make it a good candidate for high-temperature

✉ H. Rached
h.rached@univ-chlef.dz

¹ Laboratory of Physico-Chemical Studies, Faculty of Sciences, Dr. Moulay Tahar University of Saida, Saida, Algeria

² Department of Physics, Faculty of Sciences, Dr. Moulay Tahar University of Saida, Saida, Algeria

³ Magnetic Materials Laboratory, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabes University of Sidi Bel Abbès, Sidi Bel Abbès, Algeria

⁴ Department of Physics, Faculty of Exact Sciences and Informatics, Hassiba Benbouali University of Chlef, Chlef, Algeria

⁵ Laboratory of Technology and Solid's Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem, Mostaganem, Algeria

⁶ Laboratory of Micro and Nanophysics (LaMiN), National Polytechnic School Oran, ENPO-MA, Oran, Algeria

devices and anti-oxidation protective coatings [9–11]. On the other hand, the measurement of the optical properties shows that the ZrSiO₄ has a high dielectric permittivity (in order 7.9–13), a high refractive index (in order 1.93–2.01) and exhibits a strong dispersion which makes it as preferred opacifier for the ceramic glaze industry [12], those important characteristics can be used to manufacturing electronic devices to avoid the direct tunneling current induced by the continuous minimization of complementary metal-oxide semiconductor devices [13]. The most apparent interest on this compound is the presence of Si atom that makes them interfaced with silicon system with high stability [14].

Other stoichiometric materials derivative of the zirconia family alloys, the Zr_xSi_{1-x}O₂ alloys, where x is the variable-composition between Zr and Si atom, at the limit ($X=0$ and 1) all possible is ZrO₂–SiO₂ compounds. Among a number of crystalline forms of ZrO₂–SiO₂ at ambient pressure and zero Kelvin, Zhang et al. [1] reported that the ZrSiO₄, Zr₃SiO₈ and ZrSi₂O₆ are stable or metastable crystal structures of zirconium silicates. The ZrSi₂O₆ and Zr₃SiO₈ which can also be an axis of research, some papers in the literature show that these compounds have a significantly ionic bonding character, a high refractive index (~2.4) and a higher dielectric constant compared to the other Zr-based materials and are insulators [1, 2]. If the dielectric constant, band gap and breakdown field are simultaneously optimized these compounds will be an excellent energy storage material for electronic applications and give a new feature to investigate a high dielectric material.

Today and by the mean of the density functional theory (DFT), we can investigate the physical properties of these varieties of materials and gives good estimation results to confirm the useful one in experiment works. The research of the electronic properties of derivatives zirconium silicates presents a wide field of investment not only for the physics of materials but also for general physics. It can be used also as a solid electrolyte in oxygen scavengers [2], as thermal barrier coating applications [8] and as nuclear waste containment [15].

In the literature, the physical and chemical properties of zircon (ZrSiO₄) have been investigated in great detail with theoretically and experiment study but a few works have been reported about Zr_xSi_{1-x}O₂. In order to exploit it in the technological domain, a best knowledge of its properties is necessary, that motivated us to investigate, in great detail, the physical proprieties of these alloys.

In this paper, we present our study on the structural and the optoelectronic proprieties of Zr_xSi_{1-x}O₂ alloys for $x=0.25, 0.50$ and 0.75 . In first step, the crystalline structure of the compound ZrSiO₄ is considered as reference and by varying the rate x , we predict the new tetragonal hypothetical ZrSi₃O₈ and Zr₃SiO₈ compounds, where we focus our attention also to find the most stable structure through the

calculation of the energy total of the ground state, thermodynamic stability and dynamic stability. Secondly, we investigate their optoelectronic properties in the objective to know their potential applications.

2 Calculation method

For the present study, we employed the *WIEN2k* package [16] in the framework of the density functional theory (DFT) and based on the full potential-linearized/augmented plane wave (FP-L/APW) method to investigate the optoelectronic properties of our compounds. The generalized gradient approximation (GGA) established by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [17] was used for the exchange correlation potential. Some relevant input parameters for the self-consistent field (SCF) initialization are taken from the convergence test such as muffin-tin (MT) spheres radius and number of k -point in the irreducible Brillouin zone (IBZ), etc. For the basis function the $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ is taken equal to 7 (where K_{max} is the maximum modulus for the reciprocal lattice vector and R_{MT} is the smallest MT sphere radius). For non-overlapping MT spheres, the RMT values are 1.91, 1.28 and 1.49 Bohr for Zr, Si and O atoms, respectively. The maximum angular momentum for the wave function expansion inside the muffin-tin sphere was confined to $l_{\text{max}}=10$. The charge density was Fourier expanded up to $G_{\text{max}}=12$. The Monkhorst-Pack special k -points in the (IBZ) is performed for 102 k -points of $10 \times 10 \times 10$ meshes which equivalent to 1000 k -points in BZ. The cut off energy, which defines the separation of valence and core states, was taken as -6.0 Ry for all compounds and the self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the crystal is converged to 10^{-4} Ry. The unit cell for these compounds are taken in tetragonal crystalline structure with the space group $I4_1/amd$ ($N=141$), (Fig. 1).

3 Results and discussions

3.1 Structural properties and thermodynamic stability

In order to predict a new compound from zircon family, we have studied the Zr_xSi_{1-x}O₂ solid solutions for the rate $x=0.25, 0.5$ and 0.75 which corresponding the ZrSi₃O₈, ZrSiO₄ and Zr₃SiO₈ alloys. The structural properties are investigated by the calculation of the total energy as a function of the unit cell volume around the equilibrium volume V_0 . Figure 2 shows the volume optimization curves obtained for each compound, whereas the data are fitted by the following Murnaghan's equation of state [18] in order to calculate

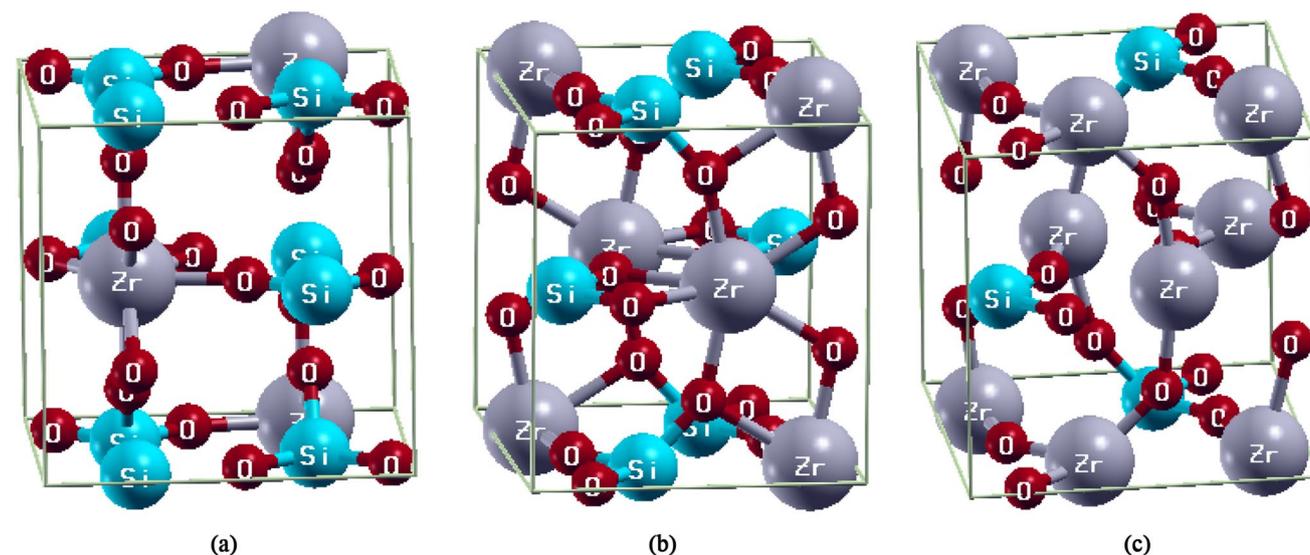


Fig. 1 Crystal structure of **a** $ZrSi_3O_8$, **b** $ZrSiO_4$ and **c** Zr_3SiO_8

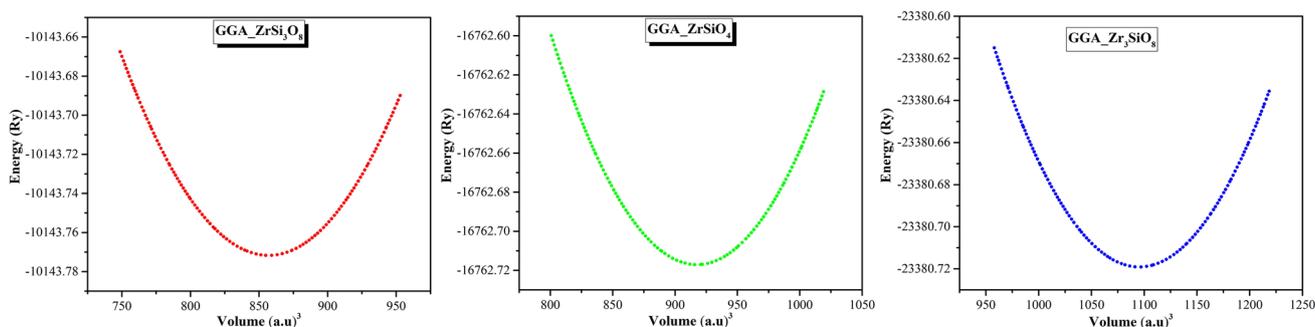


Fig. 2 Volume optimization for $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 compounds using GGA approximation

the equilibrium lattice parameters a , c and the bulk modulus and its derivative B and B_p , respectively:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B_p(B_p - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_p} - V_0 \right] + \frac{B}{B_p} (V - V_0) \quad (1)$$

where, $E(V)$ is the total energy, V is the unit cell volume.

The obtained results are summarized in Table 1 together with the theoretical and experimental data reported in the literature. In view of this table, the lattice parameters (a and c) are directly affected by the variation of the zirconium concentration (x), we can see that the lattice parameters increased when the zirconium concentration increases, this variation is due to the difference between the atomic radius of zirconium ($R_{Zr} = 1.6 \text{ \AA}$) compared to that of substituted atom of silicon ($R_{Si} = 1.1 \text{ \AA}$). The increase in the size of the

compounds is accompanied by the decrease in the bulk modulus when the rate of zirconium is enhanced. The bulk modulus informs us about the rigidity of the crystal and its resistivity to the mechanical strain. In fact, for greater value of bulk modulus, the materials loss their rigidity and become less resistant to the shear strain. According to our results (See Table 1), the $Zr_xSi_{1-x}O_2$ materials become rigid and more compressible when the zirconium concentration increases. Generally, the calculated ground state properties of $ZrSiO_4$ alloy ($x = 0.5$), such as the equilibrium lattice constants a , c and the bulk modulus are in good agreement with the available experimental and theoretical results in the literature. Where, in the best of our knowledge, there are no experimental or theoretical data available for the other alloys ($ZrSi_3O_8$ and Zr_3SiO_8), hence our results are the first theoretical prediction for these materials.

Table 1 Calculated lattice parameters a (Å), c (Å), bulk modulus B (GPa), derivative of the bulk B_p , cohesive energy E_{Coh} (eV) using GGA approximation

Parameters	Compounds			
	ZrSi ₃ O ₈	ZrSiO ₄		Zr ₃ SiO ₈
	Our work	Our work	Other work	Our work
Lattice constants (a)	6.441 (Å)	6.682 (Å)	6.700 [1] 6.603 [19] 6.679 [20] 6.616 [21]	6.870 (Å)
Lattice constants (c)	6.072 (Å)	6.040 (Å)	6.012 [1] 5.978 [19] 6.044 [20] 6.015 [21]	6.819 (Å)
Bulk modulus (B (GPa))	217.233	222.850	224.000 [21] 225.000 [22]	172.555
Derivative of the bulk (B_p)	3.917	4.040	4.170 [21]	4.053
Cohesive energy E_{Coh} (eV/atom)	-6.84	-7.48	-	-7.53
Formation enthalpie* (eV/atom)	-2.63	-2.87	-	-3.01

* ΔH_{for} calculated using generalized gradient approximation Perdew-Burk-Ernzerhof 2006 for solids

To ensure the stability of the titled compounds, we have examined the thermodynamic stability through the calculation of the cohesive energy (E_{coh}) and the formation enthalpy (ΔH_{for}) using the following formula [23, 24]:

$$\begin{cases} E_{\text{Coh}}(\text{Zr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2)_{\text{tetra}} = E_{\text{tot}}^{\text{Zr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2} - [4xE_{\text{Zr}}^{\text{atom}} + 4(1-x)E_{\text{Si}}^{\text{atom}} + 8E_{\text{O}}^{\text{atom}}] & (2) \\ H_{\text{for}}(\text{Zr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2)_{\text{tetra}} = E_{\text{tot}}^{\text{Zr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2} - [4xE_{\text{Zr}}^{\text{solid}} + 4(1-x)E_{\text{Si}}^{\text{solid}} + 4E_{\text{O}_2}^{\text{gas}}] & (3) \end{cases}$$

where: $E_{\text{tot}}^{\text{Zr}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2}$ is the total energy for the titled alloys. The ($E_{\text{Zr}}^{\text{atom}}$, $E_{\text{Si}}^{\text{atom}}$ and $E_{\text{O}}^{\text{atom}}$) are the total energy of (zirconium, silicon and oxygen) atoms, ($E_{\text{Zr}}^{\text{solid}}$, $E_{\text{Si}}^{\text{solid}}$ and $E_{\text{O}_2}^{\text{gas}}$) also the total energy of (solid zirconium, solid silicon and oxygen gas), respectively, in their whole structures.

All the mentioned quantities in formula are obtained via performing an accurate potential of GGA-PBE-sol-06 approximation [25]. The obtained values of both E_{coh} and ΔH_{for} are summarized in (Table 1). It seems clear that all the predictive results with negative signs which indicate that the titled alloys in good thermodynamic stability, moreover, these alloys could be synthesized easily at laboratory [23, 24].

To understand the dynamical stability of herein studied alloys above knowing their thermal behavior, we have investigated the phonon propriety using the Phonopy package [26] interfaced with the *WIEN2k* code. An atom of the crystal is displaced from its equilibrium position and obtaining perturbed crystal structures, and the lattice dynamical properties were analyzed in term of phonon frequencies as a second-order derivative of the total energy with respect to atomic displacements [27, 28]. In the phonon dispersions curves, there are

two modes of phonons, the optical mode and the sonic mode. The optical mode (a higher frequency) is obtained when two different adjacent atoms move against to each other, while in the sonic mode (a lower frequency), they move together.

The phonons are quantum lattice vibrations formed by the collective motion of many atoms in a crystal lattice. The total energy of the phonons is calculated using the following equation:

$$E = nhw \quad (4)$$

w is the angular frequency of the vibration, n is the number of phonons and E is the total energy. In order to predict the stable and metastable phase of these compounds, we have used to calculate the phonon dispersion curves using a supercell with 24 atoms and 200 k -point. Figure 3 shows that our calculations confirm that zircon is the only thermodynamically stable zirconium silicate and the absence of imaginary phonon frequencies part verifies with success that the phase (I4₁/amd-ZrSiO₄, I4₁/amd-Zr₃SiO₈ and I4₁/amd-ZrSi₃O₈) are dynamically stable.

3.2 Electronic properties

In the following section, we will present our obtained result on the electronic properties which are mainly

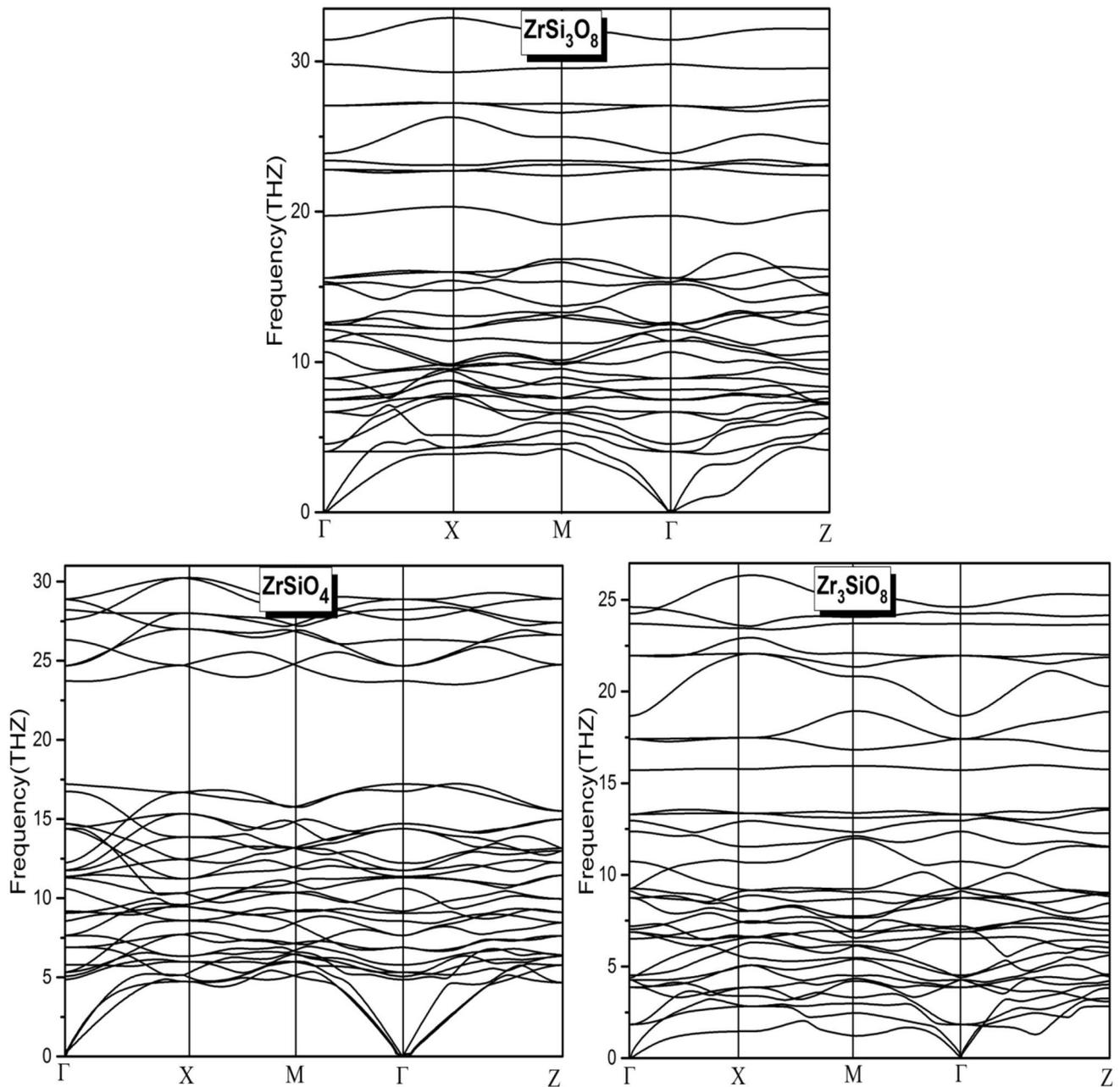


Fig. 3 Phonon dispersion curves for $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 at ambient pressure

determined by the calculation of the band structures, the density of states and the charge densities, this quantities allow us to deduce the nature and the value of the gap energy, the nature of the chemical bonds between the different elements constituting the material, the orbital contribution of each atom in the conduction and valence bands and what states are dominate in the both bands.

3.2.1 Band structure and density of states

We present the electronic structure of the studied compounds for a crystalline structure with space group $I4_1/amd$. The electronic bands structures are calculated along the high symmetry points of the first Brillouin zone (points Γ , X, M and R) as well as the total and partial densities of states are

projected on the same energy axis. In Figs. 4, 5 and 6, we displayed together the bands structures and the total/partial densities of states of ZrSi_3O_8 , ZrSiO_4 and Zr_3SiO_8 alloys, respectively.

From curves of the partial densities of states (PDOS), we can observe that the valence band of Zr_3SiO_8 , ZrSi_3O_8 and ZrSiO_4 is mainly dominated by the p -O (oxygen) state with a weak contribution of p -Si and d -Zr states, where we can see clearly from partial DOS of all our alloys that the conduction band is constructed by the high contribution of d -Zr state with p -O orbital and a weak contribution of p -Si state. In detailed view of PDOS, TDOS and the band structure, at the bottom of the Fermi level, for Zr_3SiO_8 alloys the main peak (A) of TDOS is located at -0.75 eV which is induced by the presence of the $2p$ orbital of oxygen atom, the peak (B) situated at -2.71 eV is constructed by the mixture of the d orbital of Zr atom and p orbital of oxygen atom, and the

peak (C) situated at -5.98 eV is formed by the presence of p orbital of oxygen and silicon atom. Above Fermi level, the main peak (D) in the band conduction is located at 4.22 eV, this peak is mainly formed by the contribution of d -Zr and p -O orbital. In addition, we can deduce that the p -O orbital and d -Zr are responsible for the electronic transition from valance to conduction band with an indirect large band gap (Γ -M) of 3.675 eV.

For ZrSi_3O_8 alloy there are two important peaks, the first one in valance band is the peak (A) which is located at -0.75 eV and constructed by the mixture of d -Zr and p -O orbital, the second one in conduction band is the peak (B) which is at 3.34 eV and formed by the hybridization of d -Zr, p -Si and p -O orbital. For this alloy (ZrSi_3O_8), the p -O, d -Zr and p -Si orbital are responsible for the electronic transition from occupied state to unoccupied state, with direct band gap (Γ - Γ) of 2.008 eV.

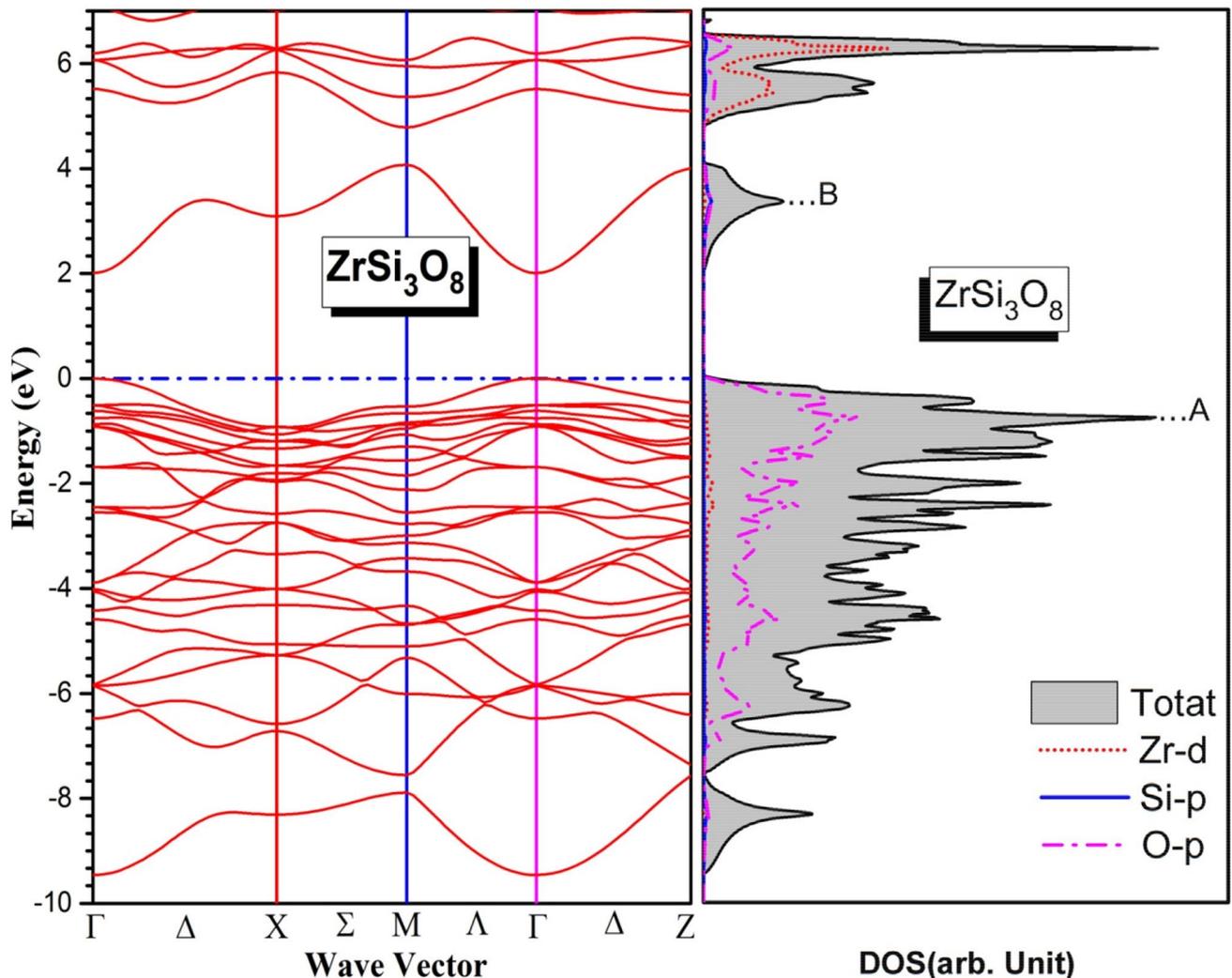


Fig. 4 Band structure and total / partial densities of state (TDOS / PDOS) of ZrSi_3O_8 compound using GGA approximation

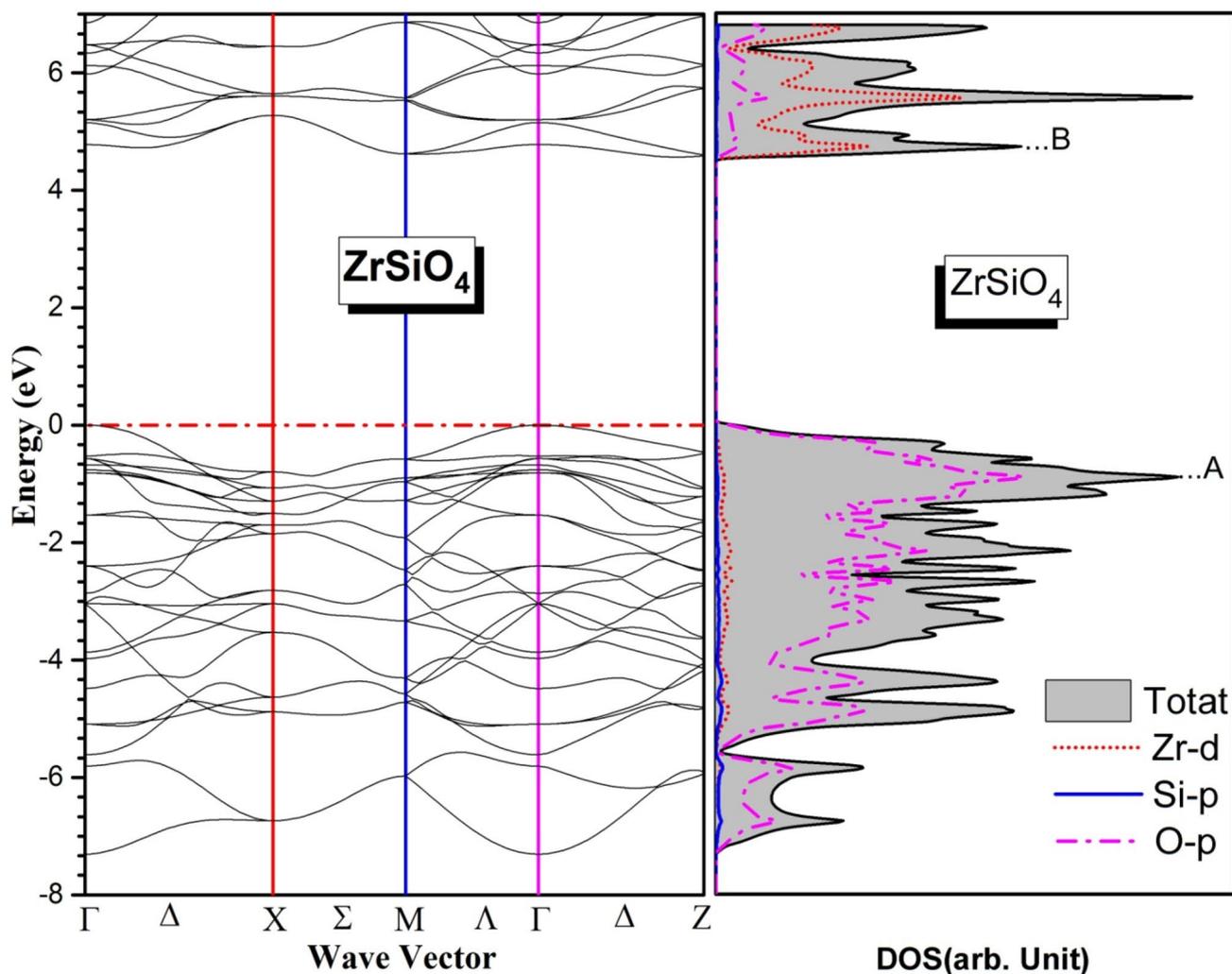


Fig. 5 Band structure and total / partial densities of state (TDOS / PDOS) of $ZrSiO_4$ compound using GGA approximation

For $ZrSiO_4$ alloy, we see clearly that its valance band is dominated principally by d -Zr and p -O orbital, where this later create a peak (A) at -0.90 eV. While its conduction band has a peak (B) located at 4.72 eV, which is formed by same orbital of valance band (d -Zr and p -O). $ZrSiO_4$ have an indirect band gap of 4.565 eV sited at Γ -M direction.

To understand further the effect of the zirconium rate (x) on the band gap of $Zr_xSi_{1-x}O_2$ alloys, we have plotted, in Fig. 7, the band gap versus the rate x for $x=0.25$, 0.5 and 0.75 , we can see clearly that the band gap of $ZrSiO_4$ (corresponding $x=0.50$) is reduced when the rate of zirconium is changed to 0.25 or 0.75 , this result shows that the band gap of $Zr_xSi_{1-x}O_2$ alloys can be optimized to the desired value by the variation the zirconium concentration. The band gap value of herein studied alloys is summarized in Table 2 together with the theoretical and experimental data available in the literature. It seems that our obtained results are in good agreement with those investigations.

3.2.2 Charge densities

In order to examine the bond character, the charged vacancies and the charge transfer in $ZrSiO_4$, Zr_3SiO_8 and $ZrSi_3O_8$ alloys, we have investigated the projection of the charge densities on hkl plans, using GGA approximation. The obtained results are displayed in Fig. 8. The results of herein studied alloys are topologically similar. These results show that the distribution of charge density is spherical around the Zr atom which illustrates that the d -Zr level is entirely filled, where the distribution of charge densities around Si atom are roughly spherical, which illustrates that the p -Si levels are partially filled. Generally, there are over lapping of the electron density between the states of Zr, Si and O atoms which indicating the covalent nature of bonds between these atoms. The covalent bond can be explained by the high rigidity of our compounds.

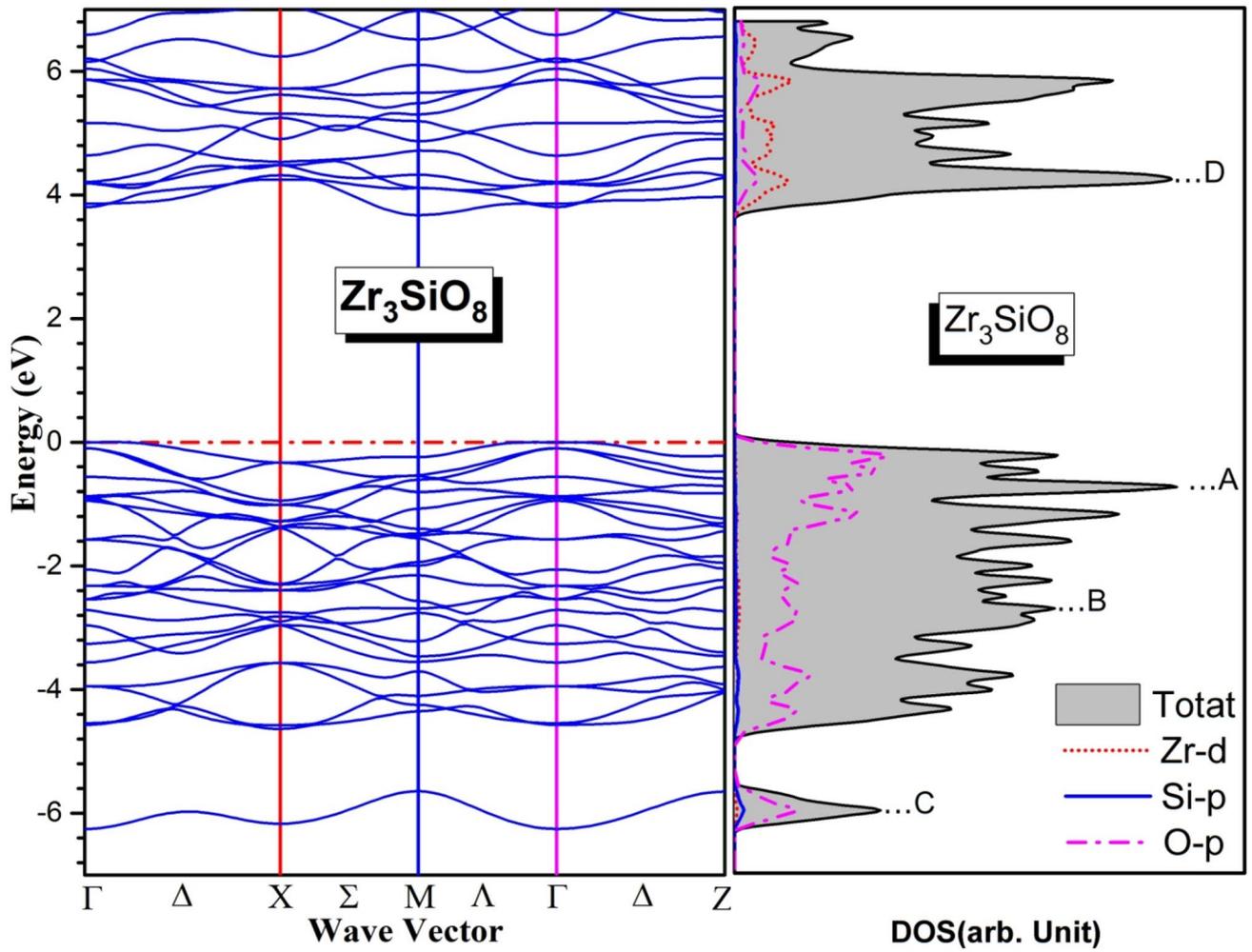


Fig. 6 Band structure and total / partial densities of state (TDOS / PDOS) of Zr_3SiO_8 compound using GGA approximation

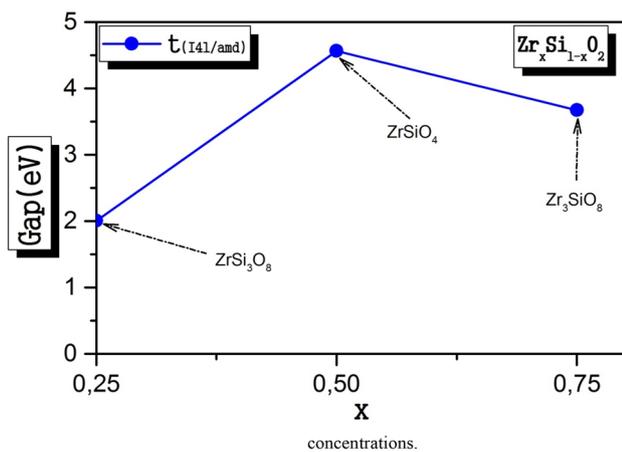


Fig. 7 Gap energy versus x concentrations

Table 2 Calculated band gap and nature of our compounds $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 , using GGA approximation

Compounds	Gap energy (eV)			
	Our work		Other work	
	Value	Direction	Value	Direction
$ZrSi_3O_8$	2.008	Direct Γ - Γ		
$ZrSiO_4$	4.565	Indirect Γ -M	4.43 [1] 4.45 [29] 4.64 [21] 4.84 [18] 6.50 [14]	Indirect [21]
Zr_3SiO_8	3.675	Indirect Γ -M		

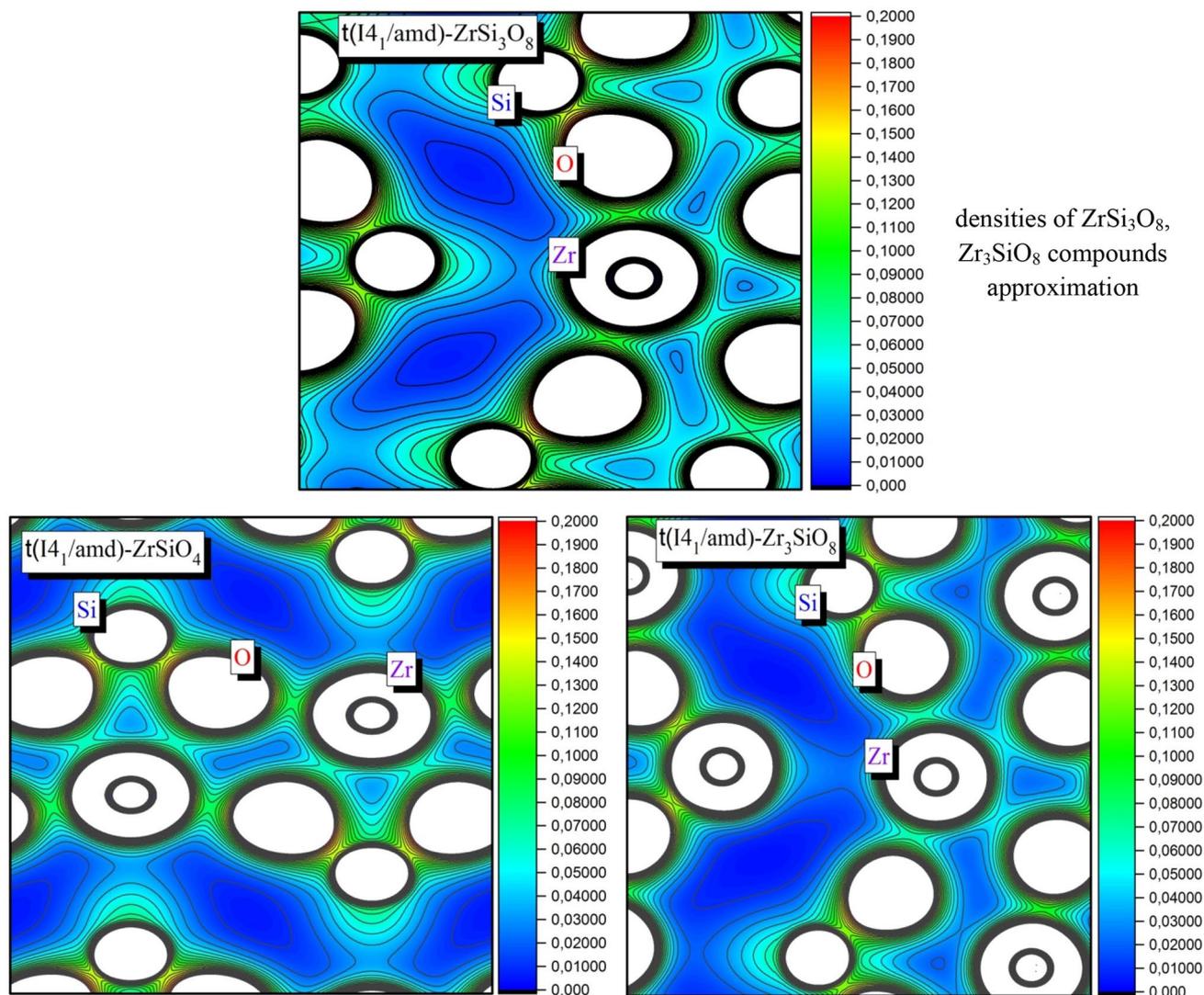


Fig. 8 Charge densities of $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 compounds using GGA approximation

3.3 Optical properties

The optical properties of solids are a very important for the fundamental research and the industrial applications, the knowledge of the origin and the nature of the different excitations processes allows to understand the effects of the interaction between the electromagnetic wave and the matter. A part of the light energy is absorbed, a second part reflected and another part passes through the solid by inelastic scattering. These processes constitute the optical response of the material and can be characterized by the complex dielectric function which has an important role in the study of optical properties. This dielectric function is written in the complex formula [30]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (5)$$

where $\varepsilon_1(\omega)$ is the real part of the complex dielectric function, related to the polarization of the medium, and $\varepsilon_2(\omega)$ is the imaginary part that characterized the absorption of the material.

The imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ can be calculated from the momentum matrix element between the occupied and unoccupied wave functions in the selection rules, while the real part $\varepsilon_1(\omega)$ of the complex dielectric function can be obtained using the Kramers–Kronig relation [31]. The imaginary and real parts of the dielectric function (ω) are given by:

$$\epsilon_2^{ij} = \frac{4\pi^2 \epsilon^2}{\Omega m^2 \omega^2} \sum_{knm'\sigma} kn\sigma |p_i| kn'\sigma kn'\sigma |p_j| kn\sigma f_{kn} (1 - f_{kn'}) \delta(e_{kn} - e_{kn'} - \hbar\omega) \tag{6}$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \tag{7}$$

An important parameter of this function $\epsilon_1(\omega)$ is the zero-frequency one $\epsilon_1(0)$ called static dielectric constant (where only the electron contribution is taken into account) is related to the electron gap and explained by the Penn model [32, 33] given by the following expression:

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right) \tag{8}$$

where $\hbar\omega_p$ is the plasma energy; a small energy gap gives a large value of $\epsilon_1(0)$.

All other optical constants such as absorption coefficient $\alpha(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, extinction coefficient $k(\omega)$, reflectivity $R(\omega)$, and energy loss $L(\omega)$ can be calculated using $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$ by the following relations [34–37]:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} K(\omega) \tag{9}$$

$$n(\omega) = \left(\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{10}$$

$$k(\omega) = \left(-\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{11}$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \tag{12}$$

$$L(\omega) = \left| \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \right| \tag{13}$$

We have calculated the optical properties of $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 compounds on the basis of our electronic structure calculations by GGA approximation for a photon of energy up to 13.5 eV.

3.3.1 Dielectric function $\epsilon(\omega)$

Figure 9 shows the evolution of the real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary $\epsilon_2(\omega)$ parts of the dielectric function of $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$, and Zr_3SiO_8 compounds calculated using the GGA. We notice that we have two polarizations: ordinary (along the x and y direction) and extraordinary (along the Z direction). The average function is given by:

$$\epsilon_{1,2}(\omega) = \frac{\epsilon_X(\omega) + \epsilon_Y(\omega) + \epsilon_Z(\omega)}{3} \tag{14}$$

The analysis of the $\epsilon_2(\omega)$ spectrum (Fig. 9b) shows that the first critical point occurs at about 1.78, 2.92 and 1.95 eV for $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 , respectively. This point represents the threshold of direct transitions between the valence band maximum and the conduction band minimum $\Gamma^v-\Gamma^c$ for $ZrSi_3O_8$ and indirect electronic transitions Γ^v-M^c for $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 alloys; this is known as fundamental absorption threshold. This means that the electrical conductivity of these compounds can improve from high excitation energies. The most important contribution to this threshold can probably be attributed to inter-band transitions formed by electron transfer between occupied states, dominated by O-*p* states, and unoccupied states formed by hybridization of Si-*p* and Zr-*d* states.

The main peak, which reflects the absorption maximum, is located at 7.63, 7.27 and 6.03 eV for $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 compounds, respectively.

Figure 9a illustrates the variation of real part $\epsilon_1(\omega)$ of the dielectric function as a function of energy for the compounds $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 . We noticed that for all these compounds the $\epsilon_1(\omega)$ function increases to maximum values at certain energy. After that, it gradually decreases and becomes negative at the following energy values: 10.65 eV ($ZrSi_3O_8$), 9.54 eV ($ZrSiO_4$) and 7.91 eV (Zr_3SiO_8), where the dispersion at these energy values is zero and therefore the absorption is maximum. The values of the static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ are an important quantity, which is given by the lower limit $\epsilon_1(\omega \rightarrow 0)$ of the compounds $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 are shown in Table 3.

To the best of our knowledge, there are no experimental data concerning these quantities in the scientific literature to be compared with our results. We find that the values of $\epsilon_1(0)$ increase with decreasing energy gap E_g . This result can be explained by the Penn model [32, 33].

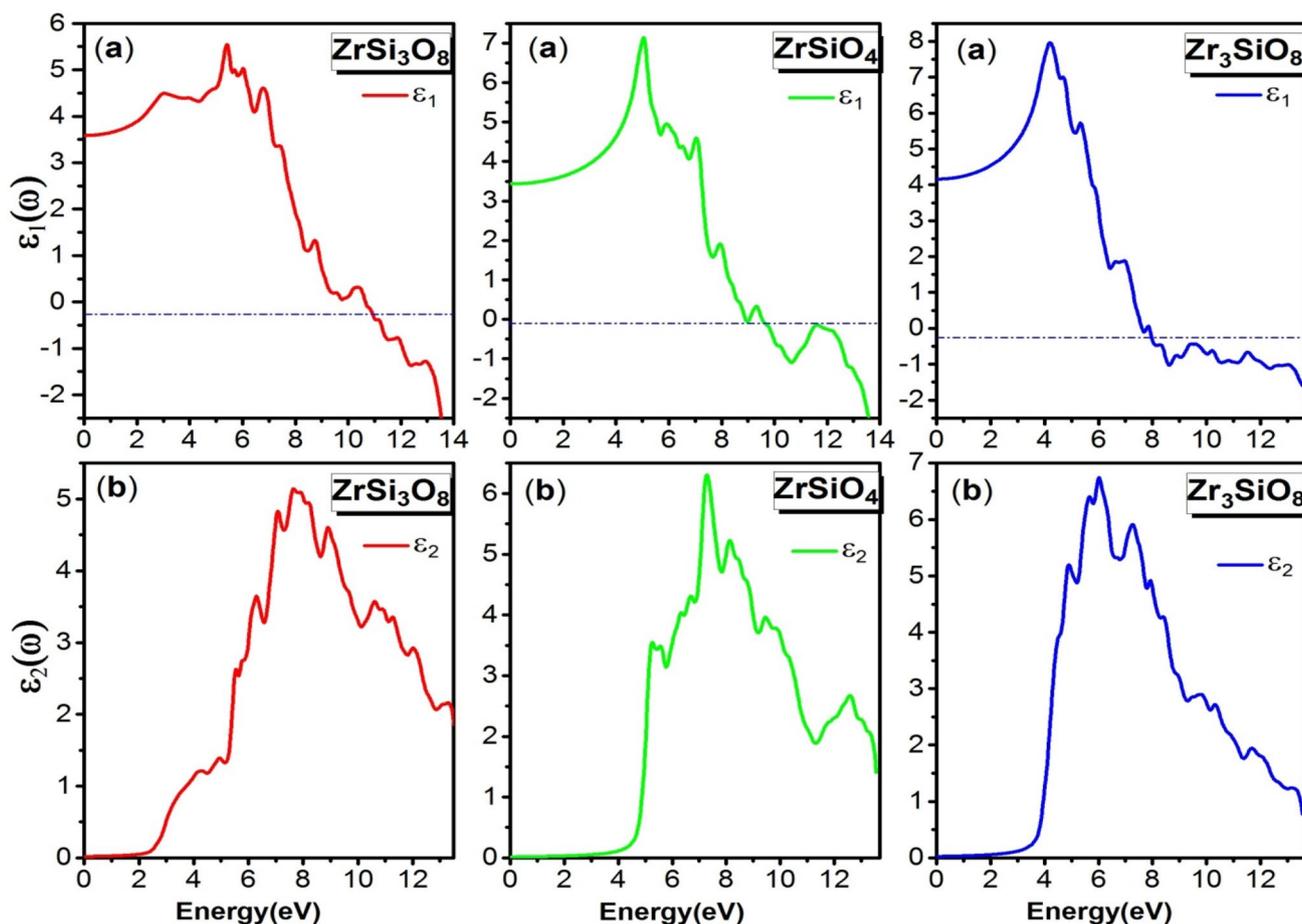


Fig. 9 Real and imaginary part of the dielectric function of $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 using GGA approximation

Table 3 Calculated static dielectric constant $\epsilon_1(0)$, static refractive index $n(0)$ and static reflectivity coefficient $R(0)$ for $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 compounds

Compound	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$ (%)
$ZrSi_3O_8$	3.58	1.91	9.53
$ZrSiO_4$	3.43	1.87	8.93
Zr_3SiO_8	4.16	2.02	11.71

3.3.2 Absorption coefficient $a(\omega)$

The linear absorption spectra of the compounds under study are shown in Fig. 10a. The absorption threshold, corresponding to the energy gap, starts at about 3.11 eV, 4.62 eV and 3.88 eV for $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 , respectively. The absorption threshold is due to the electronic transitions from the occupied O-2p states located at the top of the valence bands to the empty Zr-d states that dominate the lower part of the conduction band. The first peak in the absorption spectrum occurs at 6.38 eV for $ZrSi_3O_8$, 5.63 eV for

$ZrSiO_4$ and 6.46 eV for Zr_3SiO_8 . It is confirmed that these compounds are characterized by very low absorption in the visible region.

3.3.3 Refraction index $n(\omega)$ and extinction coefficient $k(\omega)$

The refractive index $n(\omega)$ and extinction coefficient $k(\omega)$ obtained for these compounds are plotted in Fig. 10b, c. From these figures we can see that the profile of these last quantities is almost similar for these compounds. In the visible range [1.59–3.26 eV] the refractive index of these compounds varies between (1.91 and 2.14) for $ZrSi_3O_8$ and (1.84–2.02) for $ZrSiO_4$ and (2.06–2.36) for Zr_3SiO_8 . In the ultraviolet region [3.26–12.4 eV] these spectra decrease with the increase in photon energy.

The value of static refractive index $n(0)$ for $ZrSi_3O_8$, $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 is 1.91, 1.87 and 2.02, respectively (show Table 3). The refractive index spectra show that the values of these compounds reach a maximum value of 2.39, 2.71 and 2.85 at energies 5.40, 5.07 and 4.23 eV, respectively.

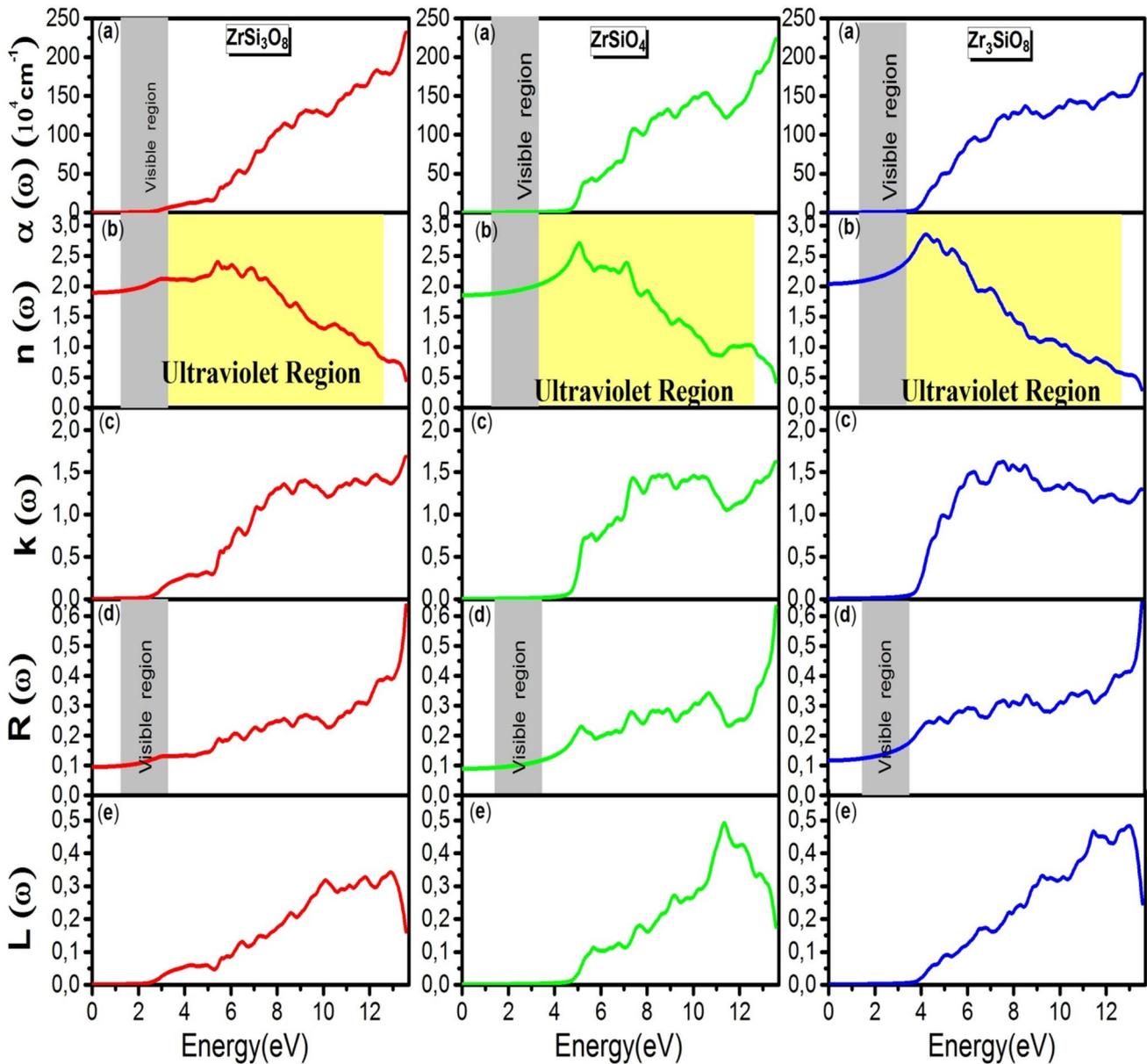


Fig. 10 Variation of: **a** absorption coefficient $\alpha(\omega)$, **b** refractive index $n(\omega)$, **c** extinction coefficient $k(\omega)$, **d** reflectivity $R(\omega)$, and **e** energy loss $L(\omega)$ as a function of energy for ZrSi_3O_8 , ZrSiO_4 and Zr_3SiO_8 using GGA approximation

The extinction coefficient $K(\omega)$ represents absorption phenomenon in the complex refractive index, it is directly related to the absorption coefficient. The extinction coefficient starts to increase from a threshold which is represented by the optical gap; this threshold is equal to 2.07 eV for ZrSi_3O_8 and 4.61, 3.79 for ZrSiO_4 and Zr_3SiO_8 compounds, respectively.

3.3.4 Reflectivity $R(\omega)$ and electron energy loss function $L(\omega)$

The reflectivity of light is important in the calculation of optical properties, Figs. 10d, 6e illustrate the optical

reflectivity spectra $R(\omega)$ and the electron energy loss spectra $L(\omega)$ for ZrSi_3O_8 , ZrSiO_4 and Zr_3SiO_8 , respectively. The analysis of the reflectivity spectra $R(\omega)$ shows that the reflectivity starts to increase from a low relatively value 9.53% for ZrSi_3O_8 , 8.93% for ZrSiO_4 and 11.71% for Zr_3SiO_8 , in the visible region, all these compounds present a low reflectivity (less than 15%). Then, the reflectivity decreases rapidly for higher energies. This means that these substances behave like semiconductors. The static reflectivity coefficient $R(0)$ for this materials is presented in Table 3.

The electron energy loss function $L(\omega)$ of a material is an important parameter describing the energy loss of a fast

electron passing through the material. In this case, we represent the $L(\omega)$ for an interval of energy [0–13.5 eV]. The peaks appearing in the $L(\omega)$ spectrum represent a property associated with plasma resonance caused by a collective oscillation of valence electrons occurs at the plasma frequency ω_p [38]. The important peaks of the $L(\omega)$ function are located at energies 10.05 eV for $ZrSi_3O_8$, 11.33 eV for $ZrSiO_4$ and 13.05 eV for Zr_3SiO_8 corresponding to abrupt reductions in $R(\omega)$.

4 Conclusion

In summary, we have studied the optoelectronic properties of $Zr_xSi_{1-x}O_2$ solid solutions (with $x=0-1$) using the FP-LAPW method within the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange correlation potential. The ground state of properties is in good agreement with the experimental and theoretical available results for $ZrSiO_4$ compound. According to the electronic properties, $ZrSiO_4$, Zr_3SiO_8 and $ZrSi_3O_8$ compounds show a semiconductor character. The $ZrSiO_4$ and Zr_3SiO_8 compounds exhibit an indirect band gap of 4.565 eV and 3.675 eV, at Γ -M direction. However, $ZrSi_3O_8$ has a direct band gap of 2.008 eV at Γ - Γ direction. For optical properties, we have calculated the refraction index, absorption coefficient, extinction coefficient, reflectivity and energy loss for all our alloys. Based on these prediction results and compare it with available experimental and theoretical data, we can deduce that $ZrSiO_4$ compound and its alloys Zr_3SiO_8 and $ZrSi_3O_8$ have a technological potential for diverse applications and this study can light the way for more theoretical and experimental investigation for these popular alloys for various chemical and physical applications in materials sciences.

Acknowledgements This work was financially supported by DGRSDT (The general directorate for scientific research and technological development).

Data availability The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Declarations

Conflict of interest The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Ethical approval I, the Corresponding Author, declare that this manuscript is original, has not been published before and is not currently being considered for publication elsewhere. I can confirm that the manuscript has been read and approved by all named authors and that there are no other persons who satisfied the criteria for authorship but are not listed. I further confirm that the order of authors listed in the manuscript has been approved by all of us. I understand that the Corresponding Author is the sole contact for the Editorial process and is responsible for communicating with the other authors about progress,

submissions of revisions and final approval of proofs. Signed by the Corresponding Author on behalf of the all other authors.

References

1. J. Zhang, Q. Zeng, A.R. Oganov, D. Dong, Y. Liu, *Phys. Lett. A* **378**, 3549–3553 (2014)
2. K. Tanabe, T. Yamaguchi, *Catal. Today* **20**(2), 185–197 (1994)
3. G. Orange, G. Fantozzi, F. Cambier, C. Leblud, M. Anseau, A. Leriche, *J. Mater. Sci.* **20**, 2533–2540 (1985)
4. B.E. Burakov, J.M. Hanchar, M.V. Zamoryanskaya, V.M. Garbuzov, V.A. Zirlin, *Radiochim. Acta* **90**(2), 95–97 (2002)
5. L. Kljajević, B. Matović, A. Radosavljević-Mihajlović, M. Rosić, S. Bosković, A. Devečerski, *J. Alloys. Compd.* **509**(5), 2203–2215 (2011)
6. H. Hindam, D.P. Whittle, *Oxide Met.* **18**, 245–284 (1982)
7. Z. Mutasim, C. Rimlinger, W. Brentnall, *Am. Soc. Mech. Eng. GT-531*, 1–10 (1997)
8. D.R. Clarke, C.G. Levi, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 383–417 (2003)
9. G. Orange, G. Fantozzi, F. Cambier, C. Leblud, M. Anseau, A. Leriche, High temperature mechanical properties of reaction-sintered mullite/zirconia and mul-lite/alumina/zirconia composites. *J. Mater. Sci.* **20**(7), 2533–2540 (1985)
10. J.F. Shackelford, W. Alexander, *CRC Materials Science and Engineering Hand-book* (CRC Press, Boca Raton, 2010)
11. D.C. Cranmer, Fibercoating and characterization. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **68**(2), 415–419 (1989)
12. J. Feng, D. Chen, W. Ni, S. Yang, Hu. Zijun, *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 480–483 (2010)
13. D.J. Cherniak, W.A. Lanford, F.J. Ryerson, *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**(6), 1663–1673 (1991)
14. W.J. Qi, R. Nieh, E. Dharmarajan, B.H. Lee, Y. Jeon, L. Kang, K. Onishi, J.C. Lee, Ultrathin zirconium silicate film with good thermal stability for alternative gatedielectric application. *Appl. Phys. Lett.* **77**(11), 1704–1706 (2000)
15. A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 025503–025506 (2001)
16. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Schwarz, wien2k, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. (Vienna University of Technology, Austria, 2016)
17. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996)
18. F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**(9), 244–247 (1944)
19. B.A. Kolesov, C.A. Geiger, T. Armbruster, *Eur. J. Miner.* **13**(5), 939–948 (2001)
20. M.B. Smirnov, S.V. Sukhomlinov, K.S. Smirnov, *Phys. Rev. B* **82**, 094307 (2010)
21. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd edn. (Interscience Publishers Inc, John Wiley & Sons, New York, 1965)
22. J.P. Crocombette, D. Ghaleb, *J. Nucl. Mater.* **257**(3), 282–286 (1998)
23. M.S. Halati, H. Benchenane, M.H. Bouslama, A. Mokadem, A. Ouerdane, A. Bedjaoui, A. Bouhemadou, M.H. Guezoul, B. Kharoubi, M. Abdelkrim, K.B. Bensassi, A. Baizid, *Appl. Surf. Sci.* **566**, 150690 (2021)
24. K. Boudiaf, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, R. Khenata, S. Bin-Omran, N. Guechi, Electronic and thermoelectric properties of the layered BaFAg Ch (Ch = S, Se and Te): First-principles study. *J. Alloys Compd.* **759**, 32–43 (2018)

25. G.M. Dongho Nguimdo, D.P. Joubert, *Eur. Phys. J. B* **88**(5), 113 (2015)
26. A. Togo, I. Tanaka, *Scr. Mater.* **108**, 1–5 (2015)
27. G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, *Europhys. Lett.* **32**, 729 (1995)
28. P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991)
29. T.T. Jiang, Q.Q. Sun, Y. Li, J.J. Guo, P. Zhou, S.J. Ding, D.W. Zhang, *J. Phys. D Appl. Phys.* **44**(18), 185402 (2011)
30. C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* **175**(1), 1–14 (2006)
31. Y. Ze-Jin, G. Yun-Dong, L. Jin, L. Jin-Chao, D. Wei, C. Xin-Lu, Y. Xiang-Dong, *Chin. Phys. B* **19**(7), 077102 (2010)
32. D.R. Penn, *Phys. Rev.* **128**(5), 2093 (1962)
33. A.H. Reshak, Z. Charifi, H. Baaziz, *Eur. Phys. J. B* **60**, 463–468 (2007)
34. Z.E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached, M.S. Aida, *J. Electron. Mater.* **45**(10), 5082–5095 (2016)
35. X.D. Zhang, M.L. Guo, C.L. Liu, L.A. Zhang, W.Y. Zhang, Y.Q. Ding, Q. Wu, X. Feng, *Eur. Phys. J. B* **62**, 417–421 (2008)
36. H. Rached, S. Bendaoudia, D. Rached, *Mater. Chem. Phys.* **193**, 453–469 (2017)
37. A. Settouf, H. Rached, N. Benkhetou, D. Rached, *Comput. Condens. Matter* **19**, e00377 (2019)
38. M. Fox, Optical properties of solids. *Am. J. Phys.* **70**, 1269–1270 (2002)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.