

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Dr Moulay Tahar-Saida  
Faculté des sciences  
Département de physique



# MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par

M<sup>elle</sup> Kawther Anime

Sur le thème

### Calcul de la structure électronique du composé $ZrO_2$ par la méthode des liaisons fortes

Soutenu le 24 JUIN 2018 devant la commission du jury, composée du :

**Président :** Mr A. BOUDALI Maître de Conférences A à l'université de Saida  
**Rapporteur :** Mr S. KOUIDRI Maître de Conférences à l'université de Saida  
**Examineurs :** Mr T. SAHABI Maître de Conférences B à l'université de Saida  
Mr A. ABADA Maître de Conférences A à l'université de Saida

Année universitaire 2017/2018

# Remerciement

Tout d'abord, je remercie **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la foi, qui m'a guidé durant toute ma vie et qui m'a donné la volonté de continuer mes études.

J'exprime aussi ma gratitude, la plus profonde à Monsieur **S. KOUIDRI** qui a bien voulu me confier ce sujet, et qui a assuré l'encadrement de ce travail, je lui reconnais son aide inestimable et ses conseils sans lesquels ce travail n'aurait pas abouti.

J'adresse également les plus sincères remerciements à Monsieur **A. BOUDALI** MC à l'université Dr Moulay Tahar qui m'a fait l'honneur de présider le jury, ainsi que Monsieur **T. SAHABI** MC à l'université Dr Moulay Tahar et Monsieur **A. ABADA** MC à l'université Dr Moulay Tahar qui ont bien voulu assurer la tâche d'examineurs de mon travail ; je les remercie donc de m'avoir consacré une partie de leur temps.

Je souhaite également remercier l'ensemble de mes enseignants durant les 5 années qui m'ont conduit à l'obtention de mon Master ; leurs entières disponibilités, Leurs aides et leurs conseils ont été pour moi un point fort dans la réussite de mes études !!

MERCI....

# Dédicace

Rien n'est aussi beau à offrir le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en expriment la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

Je dédie ce mémoire :

À **mon cher père** qui à souhaiter vivre pour longtemps juste pour nous voir qu'est-ce que nous allons devenir, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de Privations pour m'aider à avancer dans la vie, que dieu le protège.

À la bougie qui a éclairé mon chemin depuis ma naissance, à celle dont j'ai prononcé le premier mot, source de ma vie et de mon bonheur, à **ma mère** que dieu la protège.

À mon frère : **Hichem** et son épouse **Nadjet** qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité, que dieu les garde pour moi.

À mes amis et amies par le monde qui n'ont cessé de m'encourager, qui m'ont assisté dans ces moments difficiles et m'ont servi d'exemple.

Enfin, tous qui ont participé de près ou de loin pour l'accomplissement de mon travail.....

*Anime Kawther*

---

« Je suis reconnaissant envers ceux qui m'ont répondu "non" grâce à eux je l'ai fait moi-même. » Albert Einstein

## Table des matières

<b>Introduction Générale</b> .....	2
<b>Chapitre I Méthode de résolution de l'équation de Schrödinger</b>	6
I.1 Contexte théorique général .....	6
I.2 Méthode variation-elle .....	6
I.2.1 Principe de la méthode.....	6
I.3 Méthode de la séparation des variables .....	8
I.3.1 Evaluation des différents termes de la fonction potentielle.....	10
I.4 Les différentes méthodes de calcul de la structure électronique .....	12
I.4.1. Méthode des ondes planes .....	12
I.4.2. La méthode du pseudo-potentiel.....	14
<b>Chapitre II Méthode des liaisons fortes</b>	19
II.1 Introduction.....	19
II.2 Méthode des liaisons fortes .....	19
II.3 Eléments de matrice de l'Hamiltonien .....	20
II.3.1 Eléments intra – atomiques : niveaux s, p et d.....	22
II.3.2 Eléments de matrice inter – atomiques : intégrale de saut de Slater – Koster .....	22
II.4 Modèle de Harrison .....	25
II.4.1 Termes intra-atomiques .....	26
II.4.2 Termes interatomiques .....	26
II.4.3 Voisins à prendre en compte .....	26
II.4.4 Evaluation des interactions.....	27
<b>Chapitre III Résultats Et Discussion</b>	31
III.1 Introduction .....	31
III.2 Les caractéristiques des éléments chimiques Zr et O formant la zirconne.....	31
III.2.1 Zirconium (Zr) .....	31
III.2.2 L'Oxygène (O).....	32
III.3 Présentation du matériau .....	32

III.4 La structure cristalline .....	33
III.4.1 La zircone monoclinique .....	34
III.5 Les étapes essentielles suivies lors du calcul par la méthode des liaisons fortes .....	35
III.6 L'organigramme de calcul .....	36
III.7 La résolution numérique de l'équation Schrödinger.....	36
III.8 l'organigramme de calcul des coefficients c.....	37
III.9 Calcul de la structure de bande .....	39
III.10 Calcul de la densité d'état .....	41
III.11 Comparaison notre calcul avec d'autre auteur.....	44
<b>Conclusion</b>	<b>48</b>

## Listes Des Figures

Figure II-1 : Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions de type <i>ss,ps et pp</i> .....	23
Figure II-2 : représentation des intégrales de saute non nulle dans le modèle <i>spd</i> .....	24
Figure II-3 : Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions de type <i>pd et sd</i> .....	24
Figure II-4 : calcule des intégrales de recouvrements entre deux atomes .....	26
Figure III-1 : Cristaux de baddeleyite (à gauche), fragment de baddeleyite (au milieu) et de zircon (à droite).....	32
Figure III-2 : Structures cristallographiques en fonction de la temperature pour la zircone pure ( $ZrO_2$ ) .....	33
Figure III-3 : Schéma de structure cristallographique monoclinique .....	34
Figure III-4 : étapes suivis pour l'ajustement des paramètres choisissent.....	35
Figure III-5 : étapes suivis pour la détermination de l'énergie E et les fonctions d'ondes .....	37
Figure III-6 : Structure de Bande du composé $ZrO_2$ .....	38
Figure III-7 : présentation de la densité d'état totale du composé $ZrO_2$ .....	40
Figure III-8 : Présentation de la structure életronique (densité d'état total+structure de bande) de $ZrO_2$ .....	41
Figure III-9 : Comparaison la densité d'état de notre calcul avec les travaux d'autres auteurs.....	42
Figure III-10 : Comparaison la structure de bande de notre calcul avec les travaux d'autres auteurs.....	43

---

## Listes Des Tableaux

Tableau II-1 : Rayons atomiques calculés par Clémenti et <i>al.</i> .....	27
Tableau III-1 : Tableau périodique montre les deux éléments chimiques formant notre composé $ZrO_2$ .....	32
Tableau III-2 : Paramètres de maille des différentes zircons.....	33
Tableau III-3 : Les paramètres d'interaction déduit du calcul. ....	39
Tableau III-4: Positions des bandes en eV déduites du calcul de la structure de bande du composé $ZrO_2$ .....	39
Tableau III-5 : Positions des pics en eV déduites du calcul de la densité d'état du composé $ZrO_2$ .....	40

---

*Introduction*  
*Générale*

---

## Introduction Générale

Ce travail de mémoire de master entre dans le cadre de la préparation d'un diplôme de Master en physique des matériaux ou nous nous concentrons notre étude à déterminer la structure électronique du composé binaire  $ZrO_2$  par une méthode semi empirique dite méthode des liaisons fortes en anglais « The Tight Binding method ».

Les grandes avancées technologiques tant dans le domaine de la simulation numérique que dans le domaine de la physique des matériaux permettent l'investigation, l'explication et la prédiction des propriétés physiques de beaucoup de dispositifs à base des semiconducteurs des isolants et des conducteurs.

Alors, dans le but de mieux s'informer sur le caractère conducteur, isolant ou semi-conducteur des matériaux en général un grand nombre de méthodes ont été développées pour étudier les propriétés électroniques en passant à travers des stations tels que la structure de bande et la densité d'état mais la question qui se pose actuellement quelle la meilleure méthode qui nous fournit des résultats performant et proches aux data expérimentales ? Ceci se base principalement sur le choix d'un programme numérique capable de nous donner de bons résultats et c'est ici que la simulation numérique prend place.

Dans ce travail je vais me concentrer sur le choix de la méthode le plus important contenu dans un dictionnaire scientifique qui les englobe [1]. Parmi les méthodes les plus importantes de détermination des propriétés électroniques des matériaux on trouve deux catégories de méthodes : les méthodes *ab initio* et les méthodes semi empiriques [2].

Les méthodes *ab initio* consistent à résoudre directement l'équation de Schrödinger. Ils sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3]. Leurs descriptions donnent lieu à de nombreuses réussites mais a l'avantage qu'aucun paramètre empirique externe ne doit être utilisé pour le calcul. Tous les paramètres d'interactions seront évalués d'une manière rigoureuse mais le seul inconvénient aura lieu à des systèmes fortement corrélés [4]. L'hamiltonien du système ici est approximée et tient compte des effets de corrélation qui sont très coûteux en termes d'effort computationnel.

D'autre part, il y a les méthodes semi empiriques qui représentent un compromis entre la théorie et l'expérience c'est-à-dire qu'elles utilisent à la fois les relations théoriques chapoté avec des données expérimentales. Parmi lesquelles on peut distinguer la méthode des liaisons fortes via le modèle de Harrison.

Dans ce mémoire, nous nous concentrerons sur la méthode des liaisons fortes déclinée dans le cadre du modèle à base de Harrison, elle représente l'état de l'art de calcul des propriétés électroniques et optiques des matériaux [5]. En effet, les résultats obtenus donnent la meilleure correspondance avec l'expérience en termes de niveaux d'énergie, de dispersion des bandes.

Dans ce travail nous avons utilisés la méthode des liaisons fortes, une méthode qui se base principalement sur l'idée qu'un potentiel effectif ressenti par les électrons sera très proche de la superposition des potentiels des atomes neutres [6]. Elle constitue à décrire le comportement des électrons d'une manière quantique. Elle consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires. Elle permet d'évaluer les interactions entre un atome et ses voisins les plus proches (premiers voisins) se situant à une même distance de cet atome. Elle présente un certain inconvénient au niveau de la description de l'ensemble des bandes de conduction parce qu'elle n'introduit pas son calcul les orbitales d'énergie supérieures aux états de la couche externe des atomes. Seule la bande de conduction la plus basse, selon les cas, pourra être correctement décrite [7]

Après une introduction générale, ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre de ce travail, est consacré à exposer les différentes méthodes nécessaires pour la résolution du problème à N corps. Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes semi-empiriques.

Dans le troisième chapitre consiste à nous fournit les résultats obtenus à partir d'un calcul numérique basé sur des codes en fortran 77, nous discutons tous ce que nous trouvons à propos de notre composé  $ZrO_2$ .

Finalement, une conclusion générale résumant l'ensemble de résultats trouvés.

# Bibliographie

- [1] S. Kouidri méthodes *ab initio* et semi empiriques éditions Européenne Universitaire Aout 2017.
- [2] S. Kouidri, *polycopie méthodes de calcul de la structure électronique* université de Saida 2016.
- [3] Kohn JW, Sham LJ (1965) Sham Self- Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys Rev A 140 ,1133 (1965)
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. A* **136**, 864 (1964)
- [5] W.Pickett, *ComputerPhys.Reports* 9, 115 (1989).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
- [7] S.Cottenier, *DFT and the family of LAPW-methods : a step-by-step introduction*, K. U. Leuven (2002)

---

# CHAPITRE I

## *Méthode De Résolution De L'équation De Schrödinger*

---

## Chapitre I

# Méthode De Résolution De L'équation De Schrödinger

## I.1 Contexte théorique général

Dans un système à plusieurs particules où siègent des interactions entre les particules, la résolution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations dont plusieurs existent et leur objectif commun est de déterminer la meilleure fonction d'onde qui répond à l'état fondamental. Mais le problème qui va se passer au niveau de cette équation est le manque de la fonction potentielle exacte du système car elle est déterminée qu'a une constante près. Toutes ces approximations reposent sur un principe dit principe variationnel.

## I.2 Méthode variationnelle

### I.2.1 Principe de la méthode

En partant de l'équation de Schrödinger :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{I.1})$$

Et en se basant sur le principe de Ritz [1] qui stipule à minimiser l'énergie totale du système. Le choix de la meilleure fonction d'essai repose sur le calcul de la fonctionnelle d'énergie [1] :

$$E(\psi) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{I.2})$$

Dont la meilleure valeur est celle qui rend (I-2) minimale.

Alors réécrivons l'équation (I-1) sous la forme :

$$E(\psi) \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (\text{I.3})$$

Et faisant varier successivement chacun des éléments de l'équation suivante :

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta E + E \delta \langle \psi | \psi \rangle = \delta \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (\text{I.4})$$

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta E = \delta \langle \psi | H | \psi \rangle - E \delta \langle \psi | \psi \rangle \quad (\text{I.5})$$

Nous aurons :

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta E = \langle \delta \psi | (H - E) | \psi \rangle + \langle \psi | (H - E) | \delta \psi \rangle \quad (\text{I.6})$$

Si  $\langle \psi | \psi \rangle$  reste fini non nul,  $\delta E = 0$  entraîne :

$$\langle \delta \psi | (H - E) | \psi \rangle + \langle \psi | (H - E) | \delta \psi \rangle = 0 \quad (\text{I.7})$$

Remarquons que les variations  $|\delta \psi \rangle$  et  $\langle \delta \psi |$  ne sont pas indépendantes, on peut les considérer comme (I.4) et on peut les vérifier pour tout  $|\delta \psi \rangle$  infiniment petit arbitraire.

Remplaçons  $|\delta \psi \rangle$  par  $i|\delta \psi \rangle$  et  $\langle \delta \psi |$  par  $-i \langle \delta \psi |$

$$-i \langle \delta \psi | (H - E) | \psi \rangle + i \langle \psi | (H - E) | \delta \psi \rangle = 0 \quad (\text{I.8})$$

Il reste donc :

$$\begin{cases} \langle \psi | (H - E) | \delta \psi \rangle + \langle \delta \psi | (H - E) | \psi \rangle = 0 \\ \langle \psi | (H - E) | \delta \psi \rangle - \langle \delta \psi | (H - E) | \psi \rangle = 0 \end{cases} \quad (\text{I.9})$$

Ce qui est équivalent à

$$\begin{cases} \langle \delta \psi | (H - E) | \psi \rangle = 0 \\ \langle \psi | (H - E) | \delta \psi \rangle = 0 \end{cases} \quad (\text{I.10})$$

Les équations (I.9) sont valables quelles que soient les variations  $\langle \delta \psi |$  et  $|\delta \psi \rangle$ .

Il reste donc :

$$\begin{cases} (H - E) | \psi \rangle = 0 \\ \langle \psi | (H - E) = 0 \end{cases} \quad (\text{I.11})$$

Du fait que  $H$  est hermitique, ces deux équations sont équivalentes et  $\delta E = 0$  entraîne :

$$(H - E) | \psi \rangle = 0 \quad (\text{I.12})$$

De plus, pour n'importe quel état dynamique d'un système, la valeur moyenne de son énergie est supérieure ou égale à l'énergie propre de son état fondamental :

$$[E[\psi]] \geq E_0$$

Par conséquent, trouver l'état fondamental  $|\psi \rangle$  revient à minimiser la fonctionnelle  $E[\psi]$ .

Le succès de cette méthode dépend d'un choix judicieux de l'espace des fonctions d'essai : ce choix doit être guidé par l'étude du problème considéré et conduit à des calculs faisables.

Tant que la vraie fonction n'est pas dans cet ensemble, la solution minimale n'est pas la fonction propre exacte, mais seulement une approximation.

De toute façon résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à N particules revient à connaître la fonction potentielle qui pose un problème pour la physique en générale et en particulier la physique des matériaux. Nous en donnerons ici une démarche plus précise :

### 1.3 Méthode de la séparation des variables

L'utilisation de cette méthode repose sur la séparation entre les deux variables spatiale et temporelle c'est-à-dire que la fonction d'onde doit être la composition de deux fonctions une fonction temporelle et une fonction spatiale [2].

Pour accéder à cette méthode on devrait réécrire notre équation de Schrödinger standard dans représentation de Heisenberg :

$$H_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, \{\vec{s}_i\}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, \{\vec{s}_i\}, t)}{\partial t} \quad (\text{I.13})$$

Sa résolution d'une manière rigoureuse nécessite l'appel à des plusieurs approximations, dans laquelle :

- $H_T$  représentent l'opérateur Hamiltonien total à N particules.

La fonction d'onde  $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, \{\vec{s}_i\}, t)$  est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires, de spin et du temps. Pour simplifier l'étude on ne tient pas compte de la coordonnée de spin. Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde  $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, \{\vec{s}_i\}, t)$  dépend aussi des degrés de liberté des spins.

$$\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, \{\vec{s}_i\}, t) = \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) \psi(\{\vec{s}_i\}) \quad (\text{I.14})$$

On pose :

$$\psi = \varphi(r, \theta, \rho) \chi(t) \quad (\text{I.15})$$

L'équation (I.15) devienne :

$$H \varphi(r, \theta, \rho) \chi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(r, \theta, \rho) \chi(t) \quad (\text{I.16})$$

Où :

$$H_T = T + V$$

$$(T + V) \varphi(r, \theta, \rho) \chi(t) = \varphi(r, \theta, \rho) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(t) \quad (\text{I.17})$$

$$\chi(t) T \varphi(r, \theta, \rho) + V \varphi(r, \theta, \rho) \chi(t) = \varphi(r, \theta, \rho) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(t) \quad (\text{I.18})$$

On divise l'équation (I.14) par  $\varphi(r, \theta, \rho) \chi(t)$  :

$$\frac{\chi(t) T \varphi(r, \theta, \rho)}{\varphi(r, \theta, \rho) \chi(t)} + \frac{V \varphi(r, \theta, \rho) \chi(t)}{\varphi(r, \theta, \rho) \chi(t)} = \frac{\varphi(r, \theta, \rho) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(t)}{\varphi(r, \theta, \rho) \chi(t)} \quad (\text{I.19})$$

Après la simplification on obtient :

$$\frac{T \varphi(r, \theta, \rho)}{\varphi(r, \theta, \rho) \chi(t)} + V = \frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(t)}{\chi(t)} \quad (\text{I.20})$$

C'est -à- dire :

$$g(r) = h(t) = cste \quad (\text{I.21})$$

Avec :

$$g(r) = \frac{T \varphi(r, \theta, \rho)}{\varphi(r, \theta, \rho) \chi(t)} + V \quad (\text{I.22})$$

$$h(t) = \frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(t)}{\chi(t)} \quad (\text{I.23})$$

$$\chi(t) = e^{\frac{-ih(t) t}{\hbar}} \quad (\text{I.24})$$


---

Finalement on obtient :

$$(T + V)\varphi(r, \theta, \rho) = cste \varphi(r, \theta, \rho) \quad (\text{I.25})$$

### 1.3.1 Evaluation des différents termes de la fonction potentielle

Dans l'équation (I-1), l'opérateur Hamiltonien total  $H_T$  associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total  $T_T$ , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes  $V_T$  :

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{I.26})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (i.e. traitement non-relativiste de l'énergie cinétique).

Peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H_T = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{I.27})$$

Dans laquelle les termes  $T_n$ ,  $T_e$ ,  $V_{n-e}$ ,  $V_{e-e}$  et  $V_{n-n}$  correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_I}{M_n} : \text{Énergie cinétique des N noyaux de masse } M_n$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_I}{m_e} : \text{Énergie cinétique des M électrons de masse } m_e$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

$$V_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_I - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive électron-électron}$$

$$V_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau}$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_I}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_I}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_I - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.28})$$

La résolution de l'équation (I-28) pose un problème à N particules et pour le traiter d'une manière rigoureuse on devrait utiliser l'approximation de Born Oppenheimer qui consiste à séparer le mouvement nucléaire du mouvement électronique et puisque nous sommes dans le domaine : physique des matériaux alors on devrait étudier le mouvement électronique des électrons en négligeant l'énergie cinétique des noyaux et en considérant l'énergie potentielle noyau-noyau comme constante. Avec ce nouveau concept en réécrivant notre fonction d'onde comme :

$$\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)\psi_N(\vec{R}_I) \quad (\text{I.29})$$

L'équation de Schrödinger deviendrait :

$$H\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)\psi_N(\vec{R}_I) = E\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)\psi_N(\vec{R}_I) \quad (\text{I.30})$$

$$(T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n})\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)\psi_N(\vec{R}_I) = E\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)\psi_N(\vec{R}_I) \quad (\text{I.31})$$

$$\begin{aligned} \psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)(T_n + V_{n-n})\psi_N(\vec{R}_I) + \psi_N(\vec{R}_I)(T_e + V_{e-e})\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) + (V_{n-e})\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)\psi_N(\vec{R}_I) = \\ E\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)\psi_N(\vec{R}_I) \end{aligned} \quad (\text{I.32})$$

On multiplie l'équation (I.32) par  $\frac{1}{\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)\psi_N(\vec{R}_I)}$

On obtient :

$$\frac{(T_n + V_{n-n})\psi_N(\vec{R}_I)}{\psi_N(\vec{R}_I)} + \frac{(T_e + V_{e-e})\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)}{\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i)} + V_{n-e} \quad (\text{I.33})$$

On suppose que le noyau soit dans son état fondamental, notre fonction d'onde totale se restreint à la fonction électronique et l'équation (I-33) se simplifie à :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{I.34})$$

$$V_{n-n} = V_{ext} = C^{ste} \quad (\text{I.35})$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_I}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_I - \vec{r}_j|} \left( + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} = C^{ste} \right) \quad (\text{I.36})$$

On obtient l'équation de Schrödinger électronique sous la forme :

$$(T_e + V_{e-e} + V_{n-e})\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = (E - V_{n-n})\psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{I.37})$$

Avec :  $(E - V_{n-n}) = E'$  : est appelé l'énergie de translation.

## 1.4 Les différentes méthodes de calcul de la structure électronique

Ils existent plusieurs méthodes de détermination de la structure électronique. Des matériaux ou leurs objectifs est de résoudre l'équation de Schrödinger décrit en haut du chapitre c'est-à-dire d'évaluer les fonctions propres et les énergies correspondantes. Parmi ces méthodes on cite :

### 1.4.1. Méthode des ondes planes

Cette méthode repose sur l'utilisation de la périodicité du réseau cristallin du fait que les fonctions d'ondes sont périodiques dite aussi fonction de Bloch. Leurs expressions sont :

$$\psi_K(r) = u_k(r) \exp(ikr) \quad (\text{I.38})$$

La détermination de la relation de dispersion  $E_n(k)$ , repose sur la résolution de l'équation séculaire :

$$\det|(H_{ij} - E_i I)| = 0 \quad (\text{I.39})$$

Qui donnent  $n$  équations à  $n$  inconnues ce qui rend la tâche plus difficile tant que  $n$  est grande [3]. Pour lever cette indétermination on devrait tronquer l'espace en calculant à chaque fois la différence  $(E_{n+1}) - E(n)$  et en choisissant des fonctions d'ondes orthogonales satisfaisant à la convergence de l'énergie.

#### 1.4.1.1 Méthode des Ondes Planes Orthogonalités (O.P.W)

Elle est utilisée avec succès pour la détermination des structures de bandes des semi-conducteurs, des isolants et des métaux. Elle est bien adaptée à l'étude des bandes de conduction et celle des bandes de valence et un peu moins à celle des états du cœur. Le problème essentiel du développement de la fonction d'onde en ondes planes est bien la convergence des calculs. Plus les états sont localisés plus le nombre d'ondes planes les décrivant est important.

Ainsi pour décrire les états du cœur, il faut un nombre infini d'ondes planes. Ce problème peut être surmonté en calculant les bandes profondes (états du cœur) par la méthode (L.C.A.O).

Les autres états du cristal, c'est-à-dire les états de valence et de conduction, sont des états propres du cristal au même titre que les bandes profondes et par conséquent orthogonaux aux états du cœur.

A proximité des noyaux, on utilise les fonctions d'ondes atomiques  $\psi_j^a(r - n)$ , ceci permet d'obtenir des sommes de la forme :

$$\Phi_{kj}(r) = \frac{1}{N^2} \sum e^{i(k \cdot r)} \psi_j^a(r - n) \quad (\text{I-40})$$

N : nombre d'atomes dans le cristal.

r : vecteur définissant la position de l'atome dans le réseau.

j : indique la nature de l'orbitale atomique.

La fonction d'onde à construire est aussi de la forme :

$$\Phi_{kj}(r) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i(k \cdot r)} - \sum \chi_{kj} \Phi_{kj}(r) \quad (\text{I-41})$$

Au voisinage du noyau  $\Phi_k(r)$  est une fonction d'onde atomique. Loin du noyau,  $\Phi_k(r)$  se comporte comme une onde plane puisque  $\Phi_k(r)$  est une fonction d'onde atomique, elle doit être orthogonale à tous les états fondamentales  $\Phi_k(r)$ , c'est-à-dire :

$$\int \Phi_{kj}^*(r) \Phi_k(r) dr = 0 \quad (\text{I-42})$$

Ceci permet de calculer les coefficients  $\chi_{kj}$  d'une manière unique.

Cette méthode est beaucoup plus utilisée pour calculer les bandes de valence et de conduction et elle a un grand succès à l'étude des métaux mono (poly)valent (propriétés atomiques, spectre de phonons, etc. ...). Bien que ces ondes planes orthogonales permettent de satisfaire simplement les conditions aux limites imposées par le théorème de Bloch, leur développement converge mal à l'intérieur d'une cellule atomique pour surmonter ce problème on devrait citer la méthode suivante.

### 1.4.1.2 Méthode des ondes planes augmentées (A.P.W)

La difficulté essentielle dans le calcul des bandes d'énergies provient du fait que les ondes planes permettent de satisfaire simplement les conditions aux limites imposées par le théorème de Bloch, mais que leur développement converge mal à l'intérieur d'une cellule atomique. C'est pour cela que Slater [4-5] à proposer de développer la fonction d'onde en une plane à l'extérieur des cellules atomiques et en une somme d'harmoniques sphériques à l'intérieur. Pour cela, on construit un recouvrement et que l'on puisse supposer que le potentiel à l'intérieur de chaque sphère ait la symétrie sphérique et soit constant entre les sphères. La procédure la plus usuelle consiste à prendre le potentiel cristallin réel et l'approche par sa forme « muffin tin ». On cherche ensuite les solutions de la fonction d'onde dans les sphères et on construit une fonction d'onde totale.

Contrairement à la méthode O.P.W, cette méthode nécessite des techniques numériques plus sophistiquées et par suite des machines plus performantes ; une variante de cette méthode consiste à utiliser le formalisme de la fonction de Green. Autrement dit, la fonction d'onde du cristal est orientée sous la forme d'une combinaison d'ondes planes dans la région interstitielle et des fonctions d'ondes atomiques à l'intérieur de l'atome.

Ces ondes planes augmentées sont définies par :

$$\psi_K(r) = \Theta(r - r_i)e^{i(k.r)} + \sum_{l,m} \Theta(r_i - r)Y_l^m \quad (\text{I.43})$$

Où :  $\Theta(x)$  est la fonction de Heaviside.

D'où :  $\Theta(x)$  : est une fonction unité en marche d'escalier introduisant soit une onde plane pour  $r > r_i$ , soit une fonction d'onde atomique pour  $r < r_i$ .

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{pour } x > 0 \\ 0 & \text{pour } x < 0 \end{cases} \quad (\text{I.44})$$

Cette méthode est utilisée pour les métaux.

### 1.4.2. Méthode du pseudo-potentiel

Une façon possible de simplifier le problème de résolution de l'équation de Schrödinger est d'utiliser une base d'ondes planes, ce qui permet d'exploiter au mieux la symétrie translationnelle du cristal, est alors de considérer deux groupes d'électrons :

Les électrons de cœur, chimiquement inertes, et les électrons de valence, qui sont eux les acteurs principaux des réactions chimiques. De cette séparation, on établit le modèle suivant : les électrons de cœur et le noyau forment un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence ce qui définit un pseudo-potentiel.

Il comprend toutes les interactions existantes entre le noyau et les électrons de valence, ainsi qu'entre les électrons de cœur et les électrons de valence. Cette approximation permet de réduire grandement le nombre d'équations à résoudre, étant donné qu'on t'on réduit le nombre d'électrons dans notre système. Cela permet aussi de s'affranchir des résultats les plus localisés, qui nécessitent le plus grand nombre d'ondes planes.

D'ailleurs cette proposition a été imaginée pour la première fois par Fermi en 1934. La théorie du pseudo-potentiel a été mise au point par Herring en 1940 [2-3], qui a montré que le cœur n'a aucun effet sur les électrons de valence. Il déduit ensuite que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part et, d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence.

L'approche du pseudo-potentiel est actuellement l'approche la plus utilisée pour la détermination des structures de bandes électroniques et d'autres propriétés telles que la bande interdite, la dépendance de la température et de la pression avec la structure électronique, les propriétés chimiques...etc. Malgré tout, les pseudo-potentiels ne seront réellement utilisés qu'à partir des années 50, pour donner suite aux travaux de Phillips et Kleinmann.

Pour mieux comprendre comment sont faits les pseudo-potentiels, étudions le pseudo-potentiel de Phillips et Kleinmann [6-7]. Il fait partie de la classe des pseudo-potentiels empiriques.

Si on appelle  $|\psi_c\rangle$  et  $|\psi_v\rangle$  les fonctions d'ondes des électrons de cœur et de valence qui sont solutions de l'équation de Schrödinger  $H|\psi_n\rangle = E|\psi_n\rangle$

Avec les  $|\psi_v\rangle$  peuvent s'écrire sous la forme d'une pseudo-fonction d'onde linéaire  $|\varphi_v\rangle$ , et d'une fonction sinusoïdale résultante de la projection orthogonale des orbitales de valence sur celles de cœur :

$$|\psi_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\psi_c\rangle \quad (\text{I.45})$$

Où  $\alpha_{cv} = -\langle \psi_c | \varphi_v \rangle$

Les  $|\varphi_v\rangle$  satisfassent aussi l'équation de Schrödinger, en effet :

$$H|\varphi_v\rangle = E_v|\varphi_v\rangle - \sum_c (E_c - E) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (\text{I.46})$$

Soit :

$$H^{PK}(E) = H - \sum_c (E_c - E) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (\text{I.47})$$

Avec :  $H^{PK}$  (PK : Phillips and Kleimann) est le pseudo-hamiltonien.

On peut ensuite identifier un pseudo-potentiel de la forme :

$$\omega^{PK}(E) = V - \sum_c (E_c - E) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (\text{I.48})$$

$V$  : est le potentiel réel du système réel.

$\omega^{PK}$  Dépend des énergies propres des états électroniques du système total.

Il est intéressant de noter que, à une certaine distance du cœur, on a  $\omega^{PK} \sim V$ . Proche du cœur, cependant, la projection des orbitales de valence sur celles oscillantes des électrons de cœur force les électrons de valence à avoir une grande énergie cinétique. Le 2<sup>eme</sup> terme de  $\omega^{PK}$  n'est donc dans ce cas pas négligeable.

Dans ce modèle les électrons de valence sont soumis à un potentiel effectif résultant de :

- La projection du potentiel nucléaire sur les électrons de cœur.
- La répulsion due au principe d'exclusion de Pauli, qui impose que deux électrons ne peuvent se retrouver dans le même état quantique.
- L'effet d'échange et de corrélation entre les électrons de valence et les électrons de cœur. Il est nécessaire de noter que le 2<sup>eme</sup> terme de  $\omega^{PK}$ , est un potentiel répulsif, impliquant que le pseudo-potentiel est inférieur au vrai potentiel  $v$  au voisinage du cœur. Outre la simplification des calculs, ce modèle donne une bonne description de la structure électronique des solides.

# *Bibliographie*

- [1] E. ELBAZ. Mécanique quantique.
- [2] M.Born,J,R. Oppenheimer,Ann.Phys.,87,457(1927).
- [3] J. C. Slater Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [4] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [5] P.Kiréev, « La Physique des semiconducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [6] Micael Oliveira, Relativistic effects in the optical response of low-dimensional structures: new developments and applications within a tome-dependent density functional theory framework, University of Coimbra, 2008.
- [7] W. Pickett, Computer Phys. Reports 9, 115 (1989).

---

# Chapitre II

## *Méthode Des Liaisons Fortes*

## Chapitre II

### Méthode Des Liaisons Fortes

#### II.1 Introduction

La méthode des liaisons fortes représente la méthode la plus utilisée par les chimistes du fait qu'elle décrit avec succès les états de valence de n'importe quel matériau. Elle est aussi par les physiciens qui font l'expérience telle que les spectres XPS ou XES. Elle est basée sur l'idée que le potentiel effectif, ressenti par les électrons est très proche de la superposition des potentiels des atomes neutres [1]. Elle décrit le comportement des électrons avec beaucoup plus de précision surtout avec l'utilisation de la mécanique quantique. Elle consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires. Elle permet d'évaluer les interactions entre un atome et ses voisins les plus proches (premiers voisins) se situant à une même distance  $R_1$  de cet atome.

Cette méthode appelée aussi Tight Binding (TB) présente un certain inconvénient au niveau de la description de l'ensemble des bandes de conduction parce qu'elle n'introduit pas dans son calcul les orbitales d'énergie supérieures aux états de la couche externe des atomes. Seule la bande de conduction la plus basse, selon les cas, pourra être correctement décrite [2]. Elle permet d'obtenir une prédiction correcte des structures de bandes et en particulier la bande de valence. Elle nous renseigne directement sur les interactions possibles qui existent entre les atomes mis en jeu et elle dépend de l'arrangement atomique des matériaux.

#### II.2 Méthode des liaisons fortes

L'hamiltonien des liaisons fortes décrit de façon approchée la structure électronique d'un système. Il repose sur un certain nombre d'hypothèses que nous allons le développer, il s'agit d'un modèle à un électron où chaque électron se déplace dans le champ moyen des autres électrons et des noyaux. Le potentiel effectif électronique  $V(r)$  subit par chaque électron s'écrit comme une somme de potentiels atomiques centrés sur chacun des sites  $i$  [3-5] :

$$V(r) = \sum_{i=1}^N v(r - R_i) \quad (\text{II.1})$$

Où  $N$  est le nombre d'atomes du système,  $r$  la position de l'électron et  $R_i$  celle de l'atome  $i$ . Pour décrire plus précisément les fonctions d'onde des électrons, il faudrait les développer sur une base complète.

De manière plus approchée, on peut chercher une solution variationnelle en limitant le développement à un nombre fini de termes par atome. L'hypothèse de base des liaisons fortes consiste à exprimer toutes les fonctions d'ondes propres du système,  $|\psi_n\rangle$  d'énergie  $E_n$ , comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques,  $\phi_\lambda(r - R_i)$  ou  $i$  est l'indice du site atomique ( $i=1, \text{Nat}$ ) et  $\lambda = 0.1 \dots l$  ( $l$  désigne le nombre maximum des orbitales atomiques) numérote les diverses orbitales atomiques centrées sur le même site ces dernières prix comme une base de l'hamiltonien

Dans la base d'orbitales atomiques  $s$ ,  $p$  et  $d$  les fonctions d'ondes s'écrivent [5] :

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\text{Nat}} \sum_{\lambda=1}^l c_{i,\lambda}^n \phi_\lambda(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{II.2})$$

Cette même équation peut être encore écrite, en désignant  $\phi_\lambda(\vec{r} - \vec{R}_i)$  par  $|i\lambda\rangle$  :

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{\text{Nat}} \sum_{\lambda=1}^l c_{i,\lambda}^n |i\lambda\rangle \quad (\text{II.3})$$

La bande **s** est non dégénérée, la bande **p** est dégénérée trois fois et la bande **d** est dégénérée cinq fois. Chaque état orbital peut être occupé par deux électrons de spins opposés. (Principe de *Pauli*) Les parties angulaires des fonctions d'ondes,  $|i\lambda\rangle$  ont pour symétries respectives,  $\lambda = s, p_x, p_y, p_z, p_{xy}, p_{yz}, p_{xz}, d_{x^2-y^2}$  et  $d_{3z^2-r^2}$ .

### II.3 Eléments de matrice de l'Hamiltonien

Si on considère un système à  $N$  atomes et moyennant l'ensemble des approximations décrites ci-dessus, l'hamiltonien à un électron est de la forme :

$$H = T + \sum_{i=1}^N v(r - R_i) \quad (\text{II.4})$$

Où  $T$  est l'opérateur énergie cinétique Pour que  $|\Psi\rangle$  soit un état propre du système, il doit être solution de l'équation de Schrödinger :

$$H|\psi_n\rangle = E_n|n\rangle \quad (\text{II.5})$$

Où  $E_n$  est l'énergie propre associée à l'état propre  $|\psi_n\rangle$ . En tenant compte de l'expression des fonctions d'onde (II.3) de  $\psi_n$ , l'équation (II.5) devienne :

$$H(\sum_{i,\lambda} c_{i,\lambda}^n |i\lambda\rangle) = E_n (\sum_{i,\lambda} c_{i,\lambda}^n |i\lambda\rangle) \quad (\text{II.6})$$

En projetant l'équation (II.6) suivant  $\langle j\mu|$  on obtient :

$$\sum_{i,\lambda} c_{i,\lambda}^n H_{j\mu,i\lambda} = E_n \sum_{i,\lambda} c_{i,\lambda}^n S_{j\mu,i\lambda} \quad (\text{II.7})$$

La détermination des coefficients  $c_{i,\lambda}^n$ , qui apparaissent dans l'équation précédente, se ramène donc à la résolution du déterminant suivant :

$$\det |H_{j\mu,i\lambda} - E S_{j\mu,i\lambda}| = 0 \quad (\text{II.8})$$

Où on définit :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = H_{j\mu,i\lambda} = \langle j\mu | H | i\lambda \rangle \quad (\text{II.9})$$

$$S_{j\mu,i\lambda} = \langle j\mu | i\lambda \rangle \quad (\text{II.10})$$

Dans ce système apparaissent les éléments de matrice de l'hamiltonien dans la base des orbitales atomiques ainsi que les intégrales de recouvrement  $S_{j\mu,i\lambda}$  des fonctions d'onde atomiques. Dans l'approximation des liaisons fortes, on supposera que la base des fonctions d'onde atomiques considérée est complète ainsi qu'orthogonales :

$$\int d^3r \phi_\lambda^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j) = \langle j\mu | i\lambda \rangle = \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} \quad (\text{II.11})$$

Afin de simplifier les calculs les éléments de matrice de l'hamiltonien,  $H_{ij}^{\lambda\mu}$  sont données par :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle j\mu | T + \sum_k V_k | i\lambda \rangle \quad (\text{II.12})$$

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle j\mu | T + V_j | i\lambda \rangle + \langle j\mu | \sum_{k \neq j} V_k | i\lambda \rangle \quad (\text{II.13})$$

Chaque orbitale atomique obéit à l'équation de Schrödinger pour un atome isolé. Dans la mesure où  $V_j$  est assimilable au potentiel d'un atome libre, on a :

$$(T + V_j)|i\lambda \rangle = \varepsilon_{j\mu}^0 |i\lambda \rangle \quad (\text{II.14})$$

Où  $\varepsilon_{j\mu}^0$  est le niveau atomique correspondant à l'orbitale  $|j\mu \rangle$ . Ceci permet d'écrire (II.13) sous la forme :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \varepsilon_{j\mu}^0 \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} + \langle j\mu | \sum_{k \neq j} V_k |i\lambda \rangle \quad (\text{II.15})$$

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \varepsilon_{j\mu}^0 \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} + \langle j\mu | \sum_{k \neq i} V_k |i\lambda \rangle \delta_{ij} + \langle j\mu | \sum_{k \neq j} V_k |i\lambda \rangle (1 - \delta_{ij}) \quad (\text{II.16})$$

### II.3.1 Eléments intra – atomiques : niveaux s, p et d

Partant de l'équation (II.16), on peut isoler les termes intra- atomiques qui sont de la forme suivante :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \varepsilon_{j\mu}^0 \delta_{\lambda\mu} + \langle j\mu | \sum_{k \neq i} V_k |i\lambda \rangle \quad (\text{II.17})$$

Le second terme de droite est connu sous le nom d'intégrales de champ cristallin. Il dépend de l'environnement local de l'atome  $i$  et modifiant la position moyenne des niveaux. Les termes ont pour effet d'abaisser légèrement le niveau atomique. Ces intégrales de champ cristallin sont habituellement négligées par la suite car ils n'affectent pas la description fondamentale des liaisons covalentes mises en jeu dans notre modèle. La méthode des liaisons fortes **spd** fait intervenir trois types d'orbitales atomiques pour décrire un système. De ce fait, on a trois types de niveaux atomiques de l'atome pour l'orbitale  $|i\lambda \rangle$ . Ces paramètres dépendent de l'environnement atomique.

### II.3.2 Eléments de matrice inter – atomiques : intégrale de saut de Slater –Koster

Toujours d'après l'expression (II.16), on peut isoler cette fois les termes inter-atomiques qui sont de la forme :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle j\mu | \sum_{k \neq j} V_k | i\lambda \rangle \quad (\text{II.18})$$

Il apparaît donc dans l'Hamiltonien des liaisons fortes éléments de matrice  $\langle j\mu | V_k | i\lambda \rangle$  ( $k \neq j$  et  $i \neq j$ ). Ces termes comprennent des intégrales à deux centres ( $k=i$ ) et des intégrales à trois centres. Les termes à trois centres sont faibles à cause de la décroissance rapide du potentiel et des fonctions d'ondes, donc elles sont généralement négligées. Parmi les éléments  $\langle j\mu | V_k | i\lambda \rangle$ , on ne conserve que les termes où  $k=i$  différents de  $j$ .

Ceux –ci sont appelés intégrales de saut ou de transfert et sont définis par :

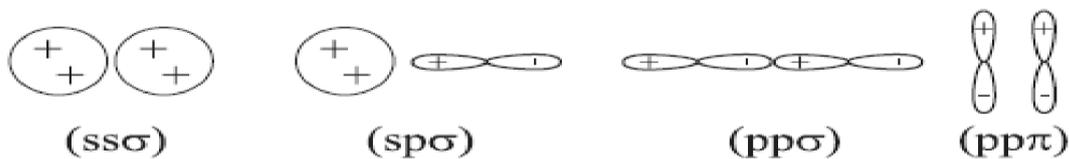
$$\beta_{ij}^{\lambda\mu} = \langle j\mu | V_k | i\lambda \rangle \quad (\text{II.19})$$

Les intégrales de saut représentent l'interaction énergétique entre deux orbitales centrées sur les sites  $i$  et  $j$ . Elles sont responsables de la formation d'une bande d'énergie à partir des niveaux atomiques discrets, et permettent aux électrons de sauter de site en site dans le solide.

Elles sont fonction des cosinus directeurs ( $l, m, n$ ) du vecteur  $R_{ij}$  et de son module et sont définies pour un couple  $ij$  donné comme les éléments d'une matrice de dimension (9\*9) :

$$[IB](R_{ij}, l, m, n) = \beta^{\lambda\mu}(R_{ij}) = \beta_{ij}^{\lambda\mu} \quad (\text{II.20})$$

Quand la liaison  $ij$  est dirigé selon l'axe  $Oz$ , les intégrales de saut prennent une forme simple, dépendant d'un nombre restreint de paramètres, appelés les paramètres de Slater Koster [6], qui ne sont fonction que de la distance interatomique  $\overline{R_{ij}}$  le vecteur qui joint les deux atomes, Dans le modèle *spd*, ces paramètres sont aux nombres de dix : *ss*, *sp*, *sd*, *ps*, *pp*, *pd*, *ds*, *dp*, et *dd*. Ils sont représentés sur les figures (II-1, II-2, II-3)



**Figure II.1 : Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions de type *ss*, *ps* et *pp***

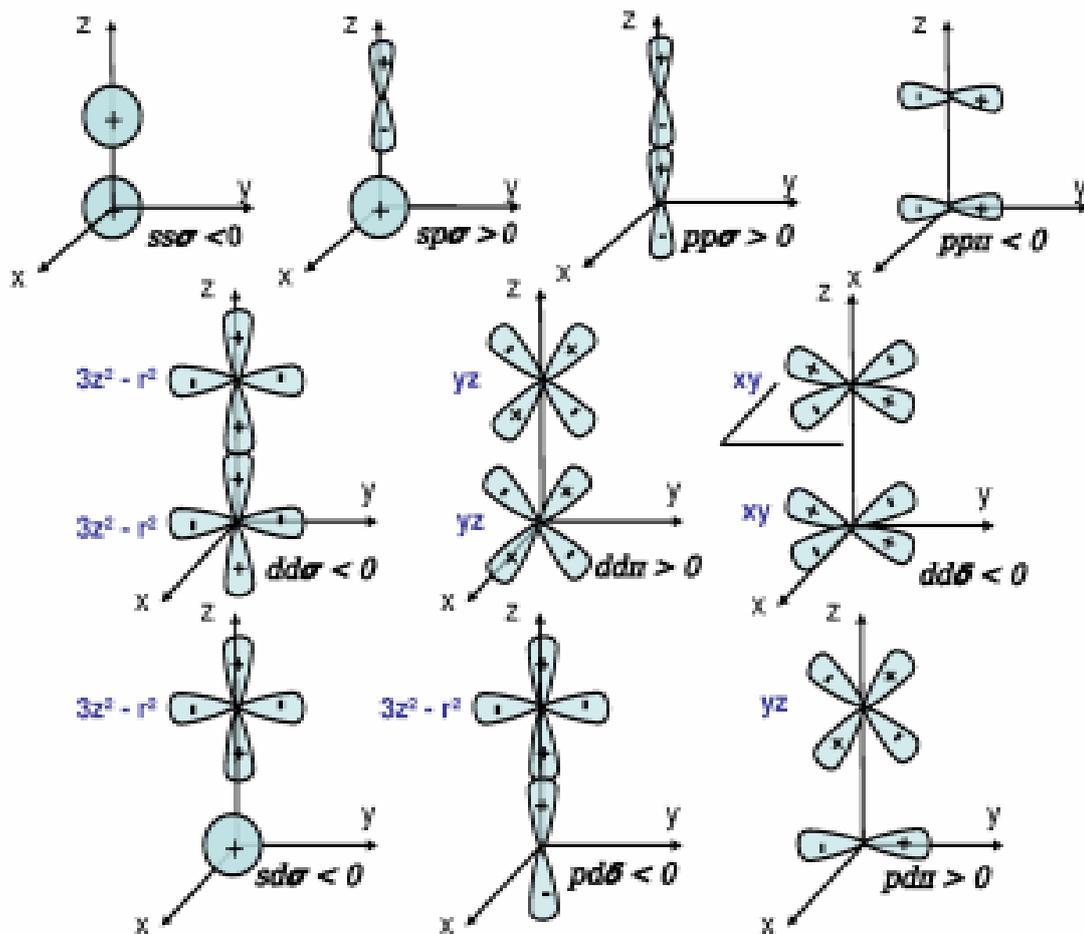


Figure II.2 : Représentation des intégrales de saute non nulle dans le modèle  $spd$

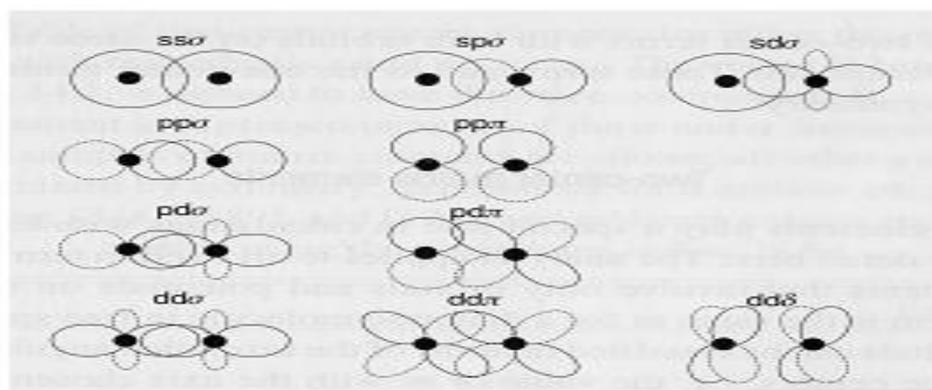


Figure II.3 : Termes indépendants non-nuls intervenant dans le calcul des interactions de type  $pd$  et  $sd$

Connaissant l'expression des éléments de matrice de l'équation (II-20), on peut évaluer une autre expression qui sera générale pour traiter les interactions avec les seconds voisins :

$$\beta^{\lambda\mu}(R_{ij}) = \beta^{\lambda\mu}(R_{ij})_{pv} \exp\left(-q\left(\frac{R_{ij}}{R_0} - 1\right)\right) \quad (\text{II.21})$$

Où  $\beta^{\lambda\mu}(R_{ij})_{pv}$  évaluent les interactions avec les premiers voisins,  $q$  est un paramètre ajustable et  $R_0$  est la distance entre de troncature entre les deux atomes  $i$  et  $j$  (au-delà duquel l'interaction entre  $i$  et  $j$  deviendrait nulle).

## II.4 Modèle de Harrison

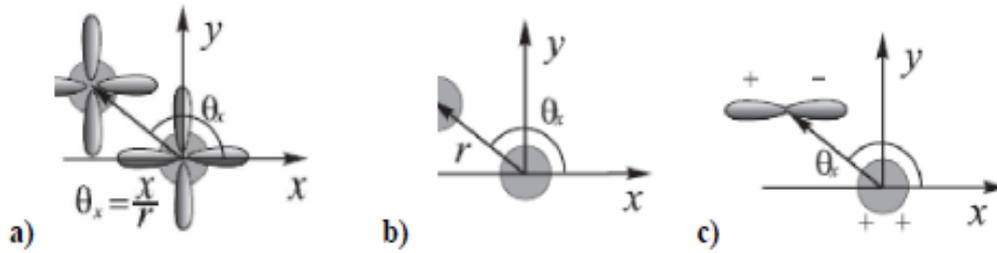
La complexité de la plupart des structures atomiques a laissé Harrison d'utiliser une loi simple en fonction de la distance inter atomique et le fait qu'il existe une distribution de proches voisins le conduit à introduire la notion de rayon de coupure des interactions dans l'espace réel. Dans ce modèle semi-empirique [7], Harrison a négligé les intégrales de recouvrement données par l'équation (II-6). Il a utilisé l'approximation à deux centres dans laquelle chaque terme  $H_{i\alpha,j\beta}$ , ne dépend que de  $i\alpha$  et  $j\beta$ . Dans ce cas  $H_{i\alpha,j\beta}$  correspond à ce que l'on obtient pour une molécule diatomique. Les orbitales peuvent être quantifiées par rapport à l'axe  $R_j - R_i$  connectant les deux atomes de la molécule. Les éléments  $H_{i\alpha,j\beta}$ , pour un trièdre d'axes donné, s'expriment alors en fonction des cosinus directeurs du vecteur  $R_j - R_i$  et d'un nombre limité de termes indépendants non nuls :

$$H_{ss}(i,j), H_{s\sigma}(i,j), H_{\sigma\sigma}(i,j), H_{\pi\pi}(i,j), H_{\sigma s}(i,j), H_{sd}(i,j), H_{pd}(i,j)$$

Où  $l, m$  et  $n$  dénote l'orbitale  $p$  le long de l'axe  $l_j$  supporté par  $R_j - R_i$ . Par exemple, l'interaction entre l'orbitale  $P_x$  sur l'atome  $i$  et l'orbitale  $P_y$  sur l'atome  $j$  s'écrit :

$$H_{iP_x,jP_y} = lnH_{\sigma\sigma}(i,j) + lmH_{\pi\pi}(i,j) \quad (\text{II.22})$$

Où  $l, m$  et  $n$  sont les cosinus directeurs de l'axe  $R_j - R_i$ . Notons que, comme les intégrales s'expriment en fonction des paramètres  $H_{i\alpha,j\beta}$ , la forme des fonctions de base n'est pas spécifiée.



**Figure II.4 : Calculs des intégrales de recouvrements entre deux atomes**

Les seuls paramètres de calcul sont les éléments de la matrice H. Parmi ces éléments, on distingue que les termes intra-atomiques et les termes interatomiques.

#### II.4.1 Termes intra-atomiques

Ce sont les termes diagonaux qui représentent les niveaux d'énergie des orbitales dans le cristal. Ils sont égaux à ceux de l'atome libre, les valeurs que nous avons utilisées sont celles calculées par Herman et Skillman [8]. Les interactions entre deux orbitales différentes d'un même atome  $H_{i\alpha,j\beta}$  sont négligées

#### II.4.2 Termes interatomiques

Harrison a proposé [9] une loi empirique pour le calcul des termes interatomiques dans une approximation de liaisons fortes aux premiers voisins. Cette loi se base sur la comparaison de certaines différences d'énergie obtenues en ondes planes et celles obtenues en combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCOA) aux premiers voisins. Ces termes d'interaction sont donnés par :

$$H_{\alpha,\beta} = \frac{\hbar^2 \eta_{\alpha\beta}}{m R^2} \quad (\text{II.23})$$

Où R est la distance interatomique entre premiers voisins.

#### II.4.3 Voisins à prendre en compte

Dans les matériaux complexes, contrairement à ce qui se passe dans les systèmes à cristallographie plus simple, comme les semi-conducteurs tétraédriques, on ne peut pas considérer qu'un atome a des premiers voisins à une distance bien déterminée, puis des seconds voisins plus éloignés ; un atome a en fait une série de voisins proches, situés à des distances

distinctes mais pas très différentes. Pour définir le moment où les interactions deviennent négligeables, on introduit une distance limite  $R_c$ , que nous appelons rayon de coupure au-delà de laquelle les interactions sont négligées. La valeur donnée à  $R_c$  est déterminée à l'aide du raisonnement qui suit. Il semble naturel de considérer l'extension des orbitaux faibles devant la distance interatomique. La mesure de l'extension des orbitales peut se faire à partir des rayons atomiques. Les rayons atomiques  $R_i$  calculés par Clementi et al. [10].

Elément	Zr	O
Rayons atomiques en Å	2.13	1.10

**Tableau II.1 : Rayons atomiques calculés par Clémenti et al [10].**

Il faut donc comparer les distances interatomiques  $R(i, j)$  aux sommes de rayons atomiques ( $r_i + r_j$ ). Afin de représenter correctement les interactions dans le cristal, le choix optimum de  $R_c(i, j)$  est fixé par la relation [11]

$$R_c(i, j) = 1.4 \sum(i, j) \quad (\text{II.24})$$

Notons que  $R_c(i, j)$  ne dépend pas des positions des atomes mais de leur nature chimique ( $i, j$ ).

#### II.4.4 Evaluation des interactions

La loi d'interaction introduite par Harrison fait intervenir la distance entre premiers voisins. Cette distance correspond à la distance d'équilibre  $R_i$  entre atomes. Mais au-delà de  $R_i$ , elle suit une loi exponentielle décroissante à l'infini. Pour ces raisons, nous considérons que

La loi d'interaction entre les plus proches distants de  $R_i$ , Et les interactions prennent la nouvelle forme s'écrit [12] :

$$H_{\alpha, \beta} = \frac{\hbar^2 \eta_{\alpha\beta}}{m R_i^2} \quad (\text{II.25})$$

Tandis que pour des distances comprises entre  $R_l$  et  $R_c$ , la loi d'interaction prend la forme suivante :

$$H_{i\alpha,j\beta}(R) = H_{i\alpha,j\beta}(R_i) \exp \left[ -2.5 \left( \frac{R}{R_i} - 1 \right) \right] \quad (\text{II.26})$$

Ce type de loi a déjà permis [11] de vérifier les tendances de l'énergie de cohésion. La distance inter atomique et la compressibilité des éléments à liaisons  $s-p$ . Avec un facteur de décroissance de 2.5, cette loi reste proche de la loi en  $\frac{1}{R^2}$  pour des distances voisins de  $R_1$ .

Pour les éléments diagonaux de la matrice hamiltonien, on prend les énergies des atomes libres.  $E_\alpha = H_{i\alpha,j\alpha}$ , avec  $\alpha = s, p, d$

En résumé, cette méthode est bien adaptée aux calculs des bandes profondes étroites, résultant de l'élargissement des états du cœur, un peu moins adaptée aux calculs des bandes de valence, et peu utilisée pour les calculs des bandes de conduction [13].

# *Bibliographie*

- [1] P. Kiréev, « La Physique des semiconducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [2] J. Chelikowsky and M. L. Cohen Phys. Rev B14, 552 (1976).
- [3] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin : Physique des Solides. EDP Sciences, 2002.
- [4] A. P. Sutton: Electronic Structure of Materials. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [5] D. G. Pettiford: Bonding and Structure of Molecules and Solids Oxford University.
- [6] W. A. Harrison, « Pseudopotentials in theory of metals », Benjamin, New York (1966).
- [7] W. Pickett, Computer Phys. Reports 9, 115 (1989).
- [8] M. L. Cohen and T. Bergstresser Phys. Rev. 141, 789 (1966); M. L. Cohen and T. Bergstresser Phys. Rev. 164, 1069 (1976).
- [9] M. L. Cohen and V. Heine, Solid State Physics 24, Eds, H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic press, New-York (1970).
- [10] J. C. Phillips and K.C. Pandey, Phys. Rev. Lett. 30, 787(1973).
- [11] P. K. Lam and M. L. Cohen, Phys. Rev. B25, 6139 (1982). Press, Oxford, 1995.
- [12] I. Lefebvre, M. Lannoo, G. Allan and L. Martinage, Phys. Rev. B388593, (1988)
- [13] H. Mathieu, « Physique des semiconducteurs et composants électroniques » édition Dunod, Paris (2001).

---

# Chapitre III

## *Résultats Et Discussions*

## Chapitre III

### Résultats Et Discussion

#### III.1 Introduction

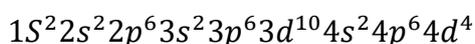
La physique des matériaux joue un rôle primordial dans le domaine de la technologie moderne actuel non seulement d'un point de vue étude théorique des matériaux mais aussi l'étude numérique basée sur des programmes en informatique qui prend une grande place dans ce domaine. L'étude des matériaux basée sur les éléments chimiques tel que le Zr et O présente un axe de recherche que les physiciens de l'époque trouvent à chaque fois des résultats proches des données expérimentales via le spectre XPS et XES [1]. En outre l'étude de cette famille de matériau se base principalement sur sa structure cristalline qui change selon les conditions initiales de l'expérience. Dans un premier temps nous nous concentrerons dans ce chapitre à présenter notre composé binaire  $ZrO_2$  d'un point de vue composition et structure puis dans un second temps nous passerons à l'étudier numériquement c'est-à-dire nous essayons de prendre les transitions électroniques entre bande d'énergie aux points de plus hautes symétrie qui sont bien sûr données expérimentalement et nous simulons notre programme de tel manière qu'il nous donne des résultats proches de l'expérience toute en se scindant sur des méthodes numériques sophistiquées tel que la méthode des moindres carrés. Nous en donnerons ici un bref sur ce que nous avons parlé :

#### III.2 Les caractéristiques des éléments chimiques Zr et O formant la zircone

Nous nous intéresserons à étudier le composé binaire  $ZrO_2$ , nous allons restreindre notre information sur les éléments chimiques qui le composent.

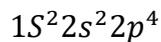
##### III.2.1 Zirconium (Zr)

Le zirconium un élément chimique, de symbole Zr et de numéro atomique 40. C'est un métal de transition appartenant, avec le titane et le hafnium, à la colonne IV a de la classification périodique des éléments. Sa distribution électronique est



### III.2.2L'Oxygène (O)

L'oxygène un élément chimique de la colonne 16 de symbole O et de numéro atomique 16, sa distribution électronique est :



Voir tableau (III-1)

**TABEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS**

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les groupes numérotés de 1 à 18. Les éléments Zr (Z=40) et O (Z=8) sont encerclés en rouge. Le tableau inclut également les lanthanides et les actinides en bas, ainsi que des légendes pour les propriétés des éléments.

**PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS**

- ÉTAT PHYSIQUE (20°C, 101 kPa)**
  - solide
  - liquide
  - gaz
  - fluide supercritique
- TYPE D'ÉLÉMENT**
  - non métallique
  - semi-métallique
  - métallique
- NUMÉRO OXYDATION**
  - variable
  - fixe
- CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE**
  - typique
  - atypique
- ÉLÉMENT**
  - typique
  - atypique

**POSITION DES ÉLÉMENTS**

Le tableau est divisé en plusieurs sections : les éléments principaux (IA à VIIA), les métaux de transition (VIII à X), les lanthanides et les actinides. Les éléments Zr et O sont situés dans les groupes 4 et 16 respectivement.

Tableau III.1 : Tableau périodique montre les deux éléments chimiques formant notre composé  $ZrO_2$

### III.3 Présentation du matériau

Le nom de zircon, « zirconia » en anglais, désigne en général le dioxyde de zirconium  $ZrO_2$ . Ce nom vient du perse « zar gun » qui signifie « couleurs d'or », ce qui caractérise bien certaines de ces pierres précieuses. La pierre précieuse ayant la composition du sable de zircon est appelée « zircon » par les minéralogistes.

L'origine des matériaux dont le nom inclut le terme « Zircon » est l'élément chimique numéro 40 du 4<sup>ème</sup> groupe secondaire du tableau périodique de MENDELEIEV: le zirconium (Zr). L'élément pur zirconium compte parmi les métaux. En effet, il se place 18ème en quantité (0,02% en poids dans la composition de la croûte terrestre) de tous les éléments et est trois fois plus abondant que le cuivre. Cependant, il n'est pas présent à l'état pur dans la nature mais associé à des oxydes de silice ( $ZrSiO_4$ ) ou en tant qu'oxyde libre ( $ZrO_2$ ). Une transformation chimique est nécessaire pour obtenir une céramique à partir de l'élément zirconium. Cette réaction est une oxydation par brûlage à partir du zirconium (Zr) absorbant de l'oxygène ( $O_2$ ), Il se forme alors le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) :  $Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$

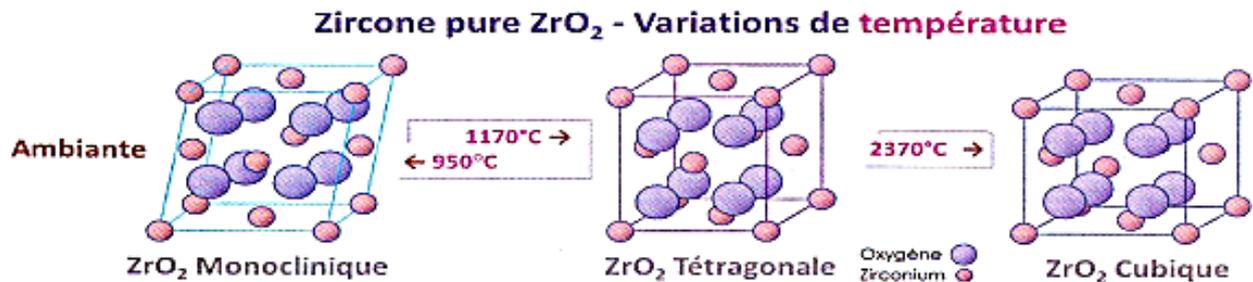
En pratique, le dioxyde de zirconium est obtenu à partir de minéraux naturels de zircon. La zircon est extraite de deux minéraux naturels : la terre de zircon la baddeleyite (découvert par Joseph Baddeley au Sri Lanka en 1892) (figure III.1) et le sable de zircon ( $ZrSiO_4$ , par exemple sous forme d'Alvit) qui en est la source principale. Le sable de zircon se trouve sur certaines plages d'Australie, au Sénégal, en Floride, au Brésil, aux Indes, en URSS. Les principaux gisements de Baddeleyite sont situés en Afrique du Sud. L'utilisation de la zircon à l'état naturel se limite sous forme de poudre abrasive ou d'additif de renfort car elle se fissure.



**Figure III.1 : Cristaux de baddeleyite (à gauche), fragment de baddeleyite (au milieu) et de zircon (à droite).**

### III.4 La structure cristalline

À l'état pur la zircon, se présente sous trois formes cristallines stables nommées phases ou polymorphes (figure III.2) et (tableau III.2) dans des domaines de différentes températures. Nous en donnerons ici une information sur ce fameux composé :



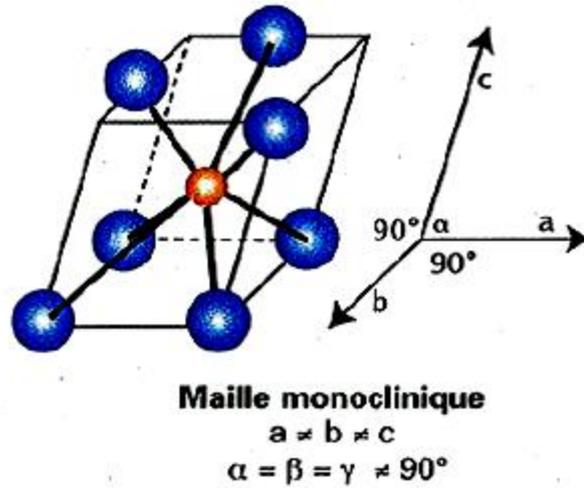
**Figure III.2 : Structures cristallographiques en fonction de la température pour la zircone pure ( $ZrO_2$ ).**

	Orthorhombique	Monoclinique	Quadratique	Cubique
Paramètres	a = .042A° b = 5.092 A° c = 5.257 A°	a = 5.156A° b = 5.191A° c = 5.304A° $\beta = 98.9^\circ$	a = 3.602A° c = 5.177 A°	a = 5.124 A°
Densité	6064 Kg/m <sup>3</sup>	5830 Kg/m <sup>3</sup>	6100 Kg/m <sup>3</sup>	6090 Kg/m <sup>3</sup>

**Tableau III.2 : Paramètres de maille des différentes zircones.**

#### III.4.1 La Zircone Monoclinique

C'est sous cette forme que l'on trouve la zircone naturelle ou Baddeleyite. Elle se présente en un parallélépipède où les ions  $Zr^{4+}$  sont liés à 7 ions  $O^{2-}$  (Figure III.3). Du fait de cet arrangement des atomes d'oxygène, la structure des ions oxygène n'est pas tout à fait plane. Ceci explique en partie la tendance de la Baddeleyite à former des macles (association de plusieurs cristaux d'une même espèce minérale, mais orientés différemment, avec interpénétration partielle).



- : Ion Oxygène  $O^{2-}$
- : Ion Zirconium  $Zr^{4+}$

Figure III.3: Schéma de structure cristallographique monoclinique [2].

### III.5 Les étapes essentielles suivies lors du calcul par la méthode des liaisons fortes

Maintenant nous arrivons à la partie la plus laborieuse de notre travail où on convertit nos équations théoriques vues précédemment aux chapitres I et II aux équations numériques toute en se basant sur un algorithme bien défini :

### III.6 L'organigramme de calcul

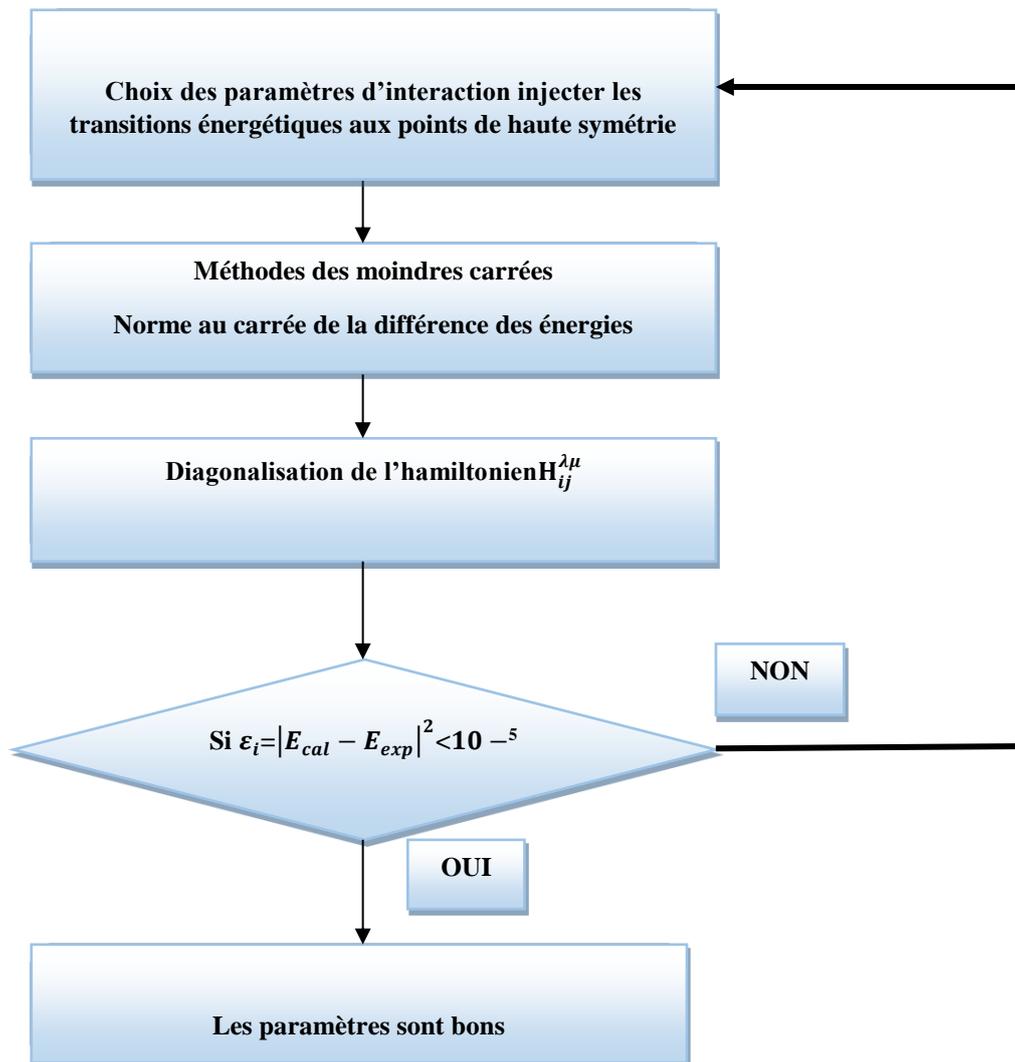


Figure III.4 : étapes suivis pour l'ajustement des paramètres choisissent

### III.7 La résolution numérique de l'équation Schrödinger

Avant d'entamer la résolution de l'équation de Schrödinger via le potentiel semi empirique de Harrison empirique basée sur la relation  $V(r)$  nous allons réécrire tous nos équations théoriques :

$$(T + V(r))|\psi_n\rangle = E|\psi_n\rangle \quad (\text{III-1})$$

Où  $\lambda$  représente les orbitales atomiques :  $\lambda = 0(s), 1(p), 2(d)$  et  $N$  est le nombre d'atomes.

$\langle r|i\lambda\rangle = \phi(r)$  Sont les orbitales atomiques projetées sur  $r$  (AO),  $T$  est l'opérateur d'énergie cinétique.

En injectant l'expression suivante

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{\lambda=0}^l c_{i\lambda}^{(n)} |i\lambda\rangle \quad (\text{III-2})$$

Dans l'équation de Schrödinger (III-1)) et la multipliant par  $\langle i\lambda|$  nous obtenons l'équation suivante :

$$c_{j\mu}(\varepsilon_{j\mu} - E) + \sum_{i,\lambda}^{N,l} c_{i\lambda} \langle j\mu|V|i\lambda\rangle = 0 \quad (\text{III-3})$$

Puis en utilisant l'approximation à deux centres nous aurons :

$$c_{j\mu}(\varepsilon_{j\mu} + V_{jj\mu\mu} - E) + \sum_{i \neq j, \lambda \neq \mu}^{N,l} c_{i\lambda} \langle j\mu|V|i\lambda\rangle = 0 \quad (\text{III-4})$$

Où  $\varepsilon_{j\mu}$  Est l'énergie propre de l'opérateur énergie cinétique  $T$  et  $V_{jj\mu\mu}$  est les énergies atomiques des orbitales constituent le compose.

Ces termes sont donnés par Herman et Skillman [3] et les éléments matriciels de l'hamiltonien entre les orbitales atomiques des différents atomes (éléments matriciels interatomique) sont évalués par l'utilisation du modèle de Harrison un modèle purement semi empirique [4].

$$V_{ij\lambda\mu}(r) = \frac{\hbar^2 \eta_{\lambda\mu}}{m r_{ij}} \exp(-2.5 \left(\frac{r_{ij}}{r_c} - 1\right)) \equiv V_{\lambda\mu}(r_{ij}) \quad (\text{III-5})$$

Avec  $r_{ij}$  est la longueur de liaison entre l'atome (i) et (j) et

$$r_c = 1.4(r_i + r_j) \quad (\text{III-6})$$

$r_{ij}$  Sont les rayons atomiques de l'atome (I) et l'atome (j) respectivement voir Clémenti. [5] et

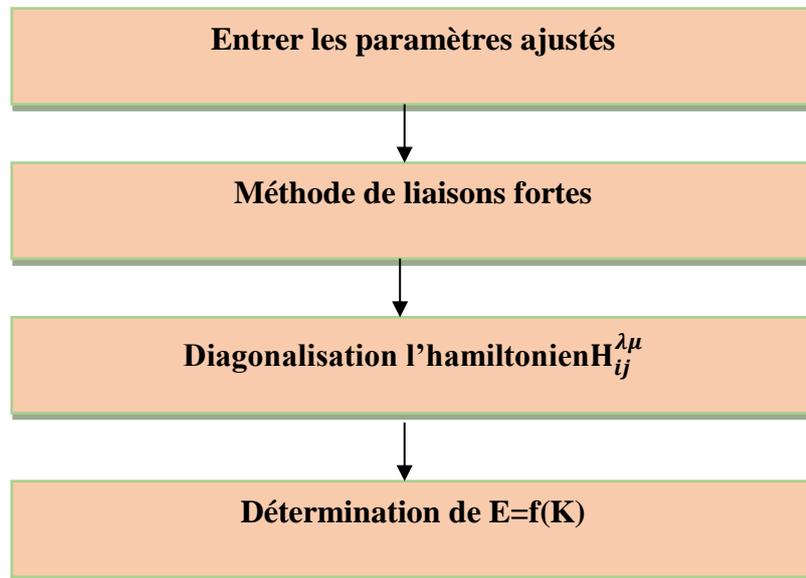
$\eta_{\lambda\mu}$  sont paramètres d'interactions qui sont données par :

$$\eta_{ss\sigma} = 1.32, \eta_{sp\sigma} = 1.420, \eta_{pp\sigma} = 2.220, \eta_{pp\pi} = 0.630, \eta_{sd\sigma} = -1.210,$$

$$\eta_{pd\sigma} = -1.23 \text{ et } \eta_{pd\pi} = 0.950. [6]$$

### III.8 L'organigramme de calcul des coefficients c :

Nous donnerons ici notre organigramme de calcul des coefficients c induit par l'équation toute en se basant sur la méthode de diagonalisation



**Figure III.5 : étapes suivis pour la détermination de l'énergie E et les fonctions d'ondes**

Les calculs de la structure de bandes et de la densité d'états ont été effectués par les programmes suivants :

- Un programme d'ajustement dont les étapes essentielles sont :
  - Choix des paramètres d'interaction ;
  - Diagonalisation de l'hamiltonien H pour déterminer les énergies propres ;
  - Minimisation, par la méthode des moindres carrée, l'erreur quadratique moyenne :

$$\varepsilon_i = |E_{cal} - E_{exp}|^2$$

Où  $E_{cal}$  est l'énergie propre calculée et  $E_{exp}$  est l'énergie donné par l'expérience en un point de haute symétrie.

Si l'erreur  $\epsilon_i$  est grande on change les paramètres par l'intermédiaire d'un intervalle de variation sinon le calcul est bon et la convergence est atteinte.

Notons ici que nous avons utilisé l'approximation à deux centres car elle réduit le nombre de paramètres d'interaction et a l'avantage que ses paramètres ont une forme indépendante de la structure du cristal [7].

- Un programme de calcul par la méthode des liaisons fortes qui utilise comme données les paramètres d'interaction ajustés et les positions atomiques pour chaque matériau et qui permet de déterminer les énergies propres et, les fonctions propres et, par conséquent, la densité d'état voire la figures (III-4 et III-5)

### III.9 Calcul de la structure de bande

Nous présentons sur la figure (III-6) la structure de bandes du composé  $ZrO_2$  suivant les directions principales de la zone de Brillouin, soit  $\Gamma, K, H, A, \Gamma, M, L, M$

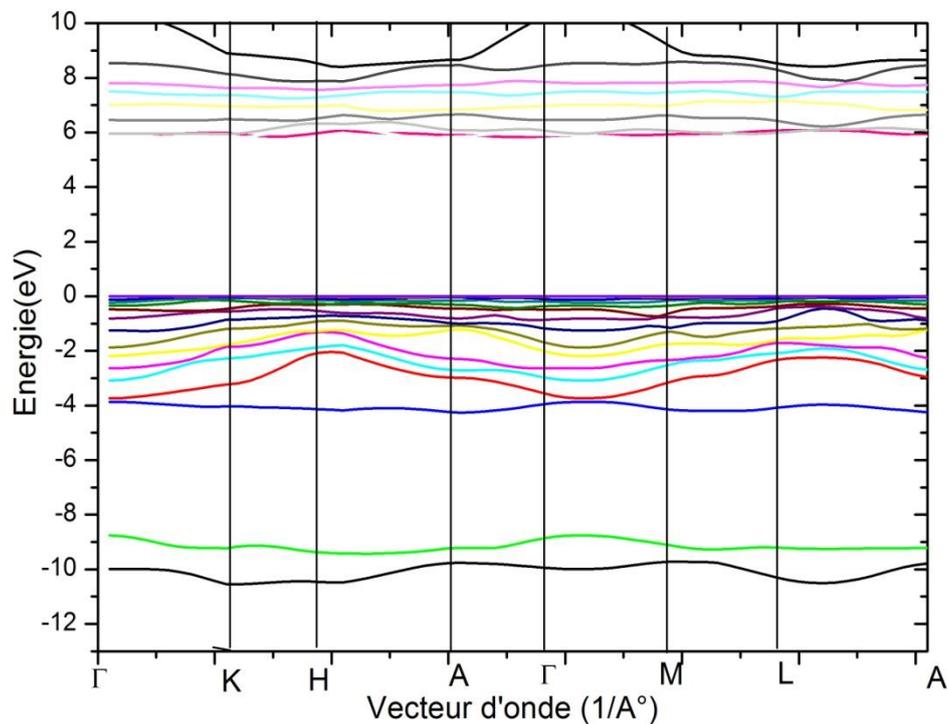


Figure III.6 : Structure de Bande du composé  $ZrO_2$

Nous avons utilisé une base constituée de 17 orbitales atomiques, ceci est dû aux faites qu'on a 2 atomes par maille primitive. La matrice hamiltonienne a diagonalisé est de dimension 17. Les paramètres d'interactions ainsi que les distances inter atomiques utilisées sont donnés dans le tableau (III-3).

Distances Inter Atomiques (Å°)	Les interactions (ev)									
	<i>ssσ</i>	<i>spσ</i>	<i>spπ</i>	<i>ppσ</i>	<i>ppπ</i>	<i>s*p</i>	<i>ps*</i>	<i>sdσ</i>	<i>pdσ</i>	<i>pdπ</i>
<b>Zr-O</b> 2.13 Å°	0.00	1.20	1.20	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.81	-1.69	0.93
<b>O-O</b> 1.10 Å°	0.00	0.80	0.80	0.50	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

**Tableau III.3 : Les paramètres d'interaction déduit du calcul.**

L'origine des énergies est prise au haut de la bande de valence. Il est situé au point  $\Gamma$ . Le bas de la bande de conduction est situé au point K le haut de la bande de valence est situé au point  $\Gamma$  d'énergie 0.00 eV, ce qui donne un gap 5.91 eV et un caractère isolant à large bande.

En analysant cette figure (III-6), on remarque que la bande de valence est composée de deux bandes :

- Une partie **I** située dans l'intervalle énergétique [-10.54eV, -8.86eV] de largeur 1.68 eV au point K. Elle est formée de 2 bandes correspondant aux états O

- Une partie **II** située dans une fenêtre énergétique [-4.02eV, 0.00eV] de largeur 4.02 eV au point  $\Gamma$ . Elle est formée de bandes correspondant aux états O et Zr

La bande de conduction est formée par les états correspondant à une très grande dominance de O devant Zr Sa largeur varie en parcourant les différents points de haute symétrie, elle est minimale au point  $\Gamma$  d'énergie 4.00 eV.

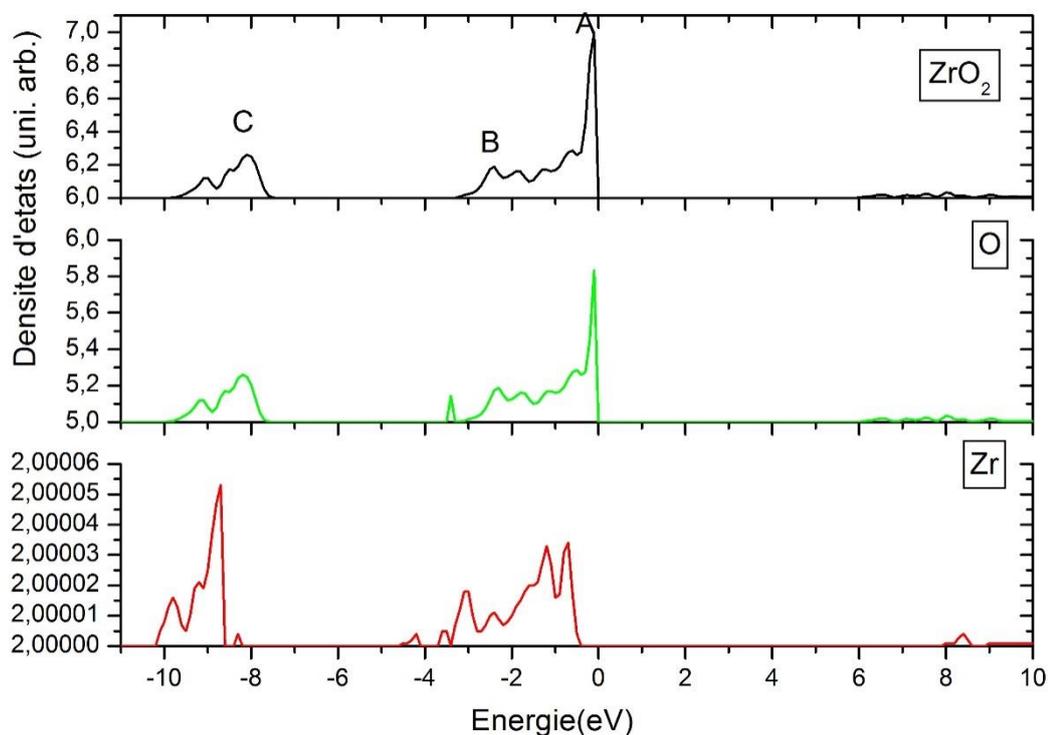
Nous reportons dans le tableau III- 4 les positions et les largeurs de bandes déduites du calcul de la structure de bande du composé  $ZrO_2$ .

Les positions	$\Gamma$	K
Largeur de la bande de valence (eV)	4.02	1.68

**Tableau III.4 : Positions et largeurs des bandes en eV déduites du calcul de la structure de bande du composé  $ZrO_2$**

### III. 10 Calcul de la densité d'état

La figure III-7 montre la variation de la densité d'états totale et partielle du composé  $ZrO_2$ . Cette densité présente des pics au niveau des deux bandes



**Figure III.7 : présentation de la densité d'état totale du composé  $ZrO_2$**

Nous avons utilisé la même base d'orbitales atomiques qu'on a utilisée pour le calcul de la structure de bande pour la détermination de cette densité d'état totale. Nous reportons dans les tableaux III-5 les largeurs des bandes de valence et de conduction des différents orbitales des éléments constituant ce composé et les positions des différents pics déduites à partir du calcul de la densité d'état du composé  $ZrO_2$ .

Les positions	C	B	A
L'énergie (eV)	-8.05	-2.43	-0.052

**Tableau III.5 : Positions des différents pics en eV déduites du calcul de la densité d'état du composé  $ZrO_2$ .**

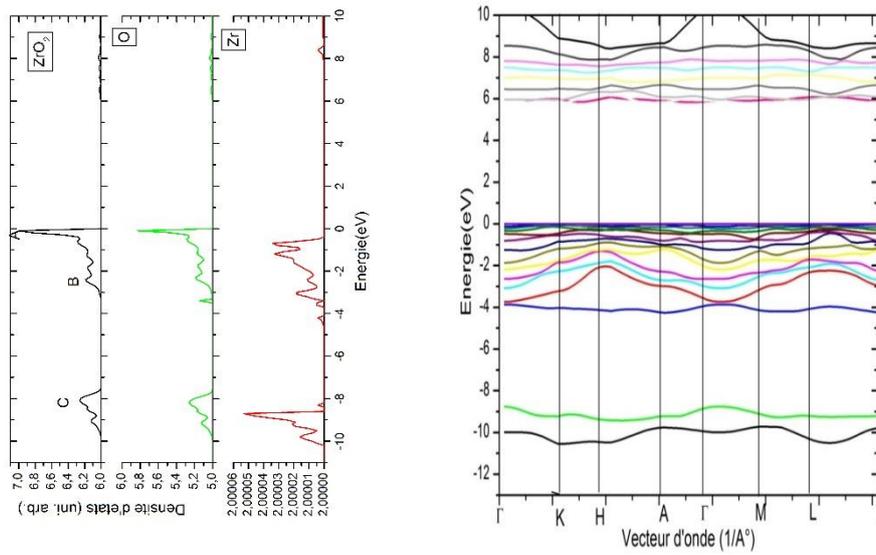
La bande de valence à caractère principalement liée au orbitales de O est composée de deux parties :

- Une partie de plus basse énergie notée I située dans une fenêtre énergétique allant de -10.54eV à -8.86eV est constituée des orbitales de S fortement liées, et donc stabilisées de largeur 1.48eV. Elle est constituée d'un pic C à caractère 2s de l'oxygène situé à -9.00eV.

- Une partie II située dans la fenêtre énergétique -4.02eV à 0.00eV. Elle est constituée par des orbitales d de Zr fortement hybridées avec les orbitales 2p de O en raison des interactions de type  $pd\pi$ . Elle est caractérisée par 2 pics le premier B est situé près de la borne -4.00eV de cette région, de type  $pd\pi$ . Le deuxième pic A un fort caractère de type pd de Zr mélangé avec O résultant de l'interaction entre les orbitales p de O forme  $pd\sigma$ .

- La bande de conduction se trouve au-delà de 5.91eV du haut de la bande de valence. Son caractère est principalement lié aux orbitales 2p et 4d. La contribution des orbitales 2s et 2p de O est pratiquement nulle pour cette bande.

Dans le but d'éclaircir aux lecteurs nous avons présentés dans la figure (III-6) les deux structures de bande et la densité d'état avec une projection pour montrer que la structure de bande n'est rien d'autre qu'une forme implicite de la fonction d'onde et que son carré c'est-à-dire sa probabilité donne la densité d'état ce qui justifie que notre travail est correct.



**Figure III.8 : présentation de la structure électronique (densité d'état total + structure de bande) de  $ZrO_2$**

### III.11 Comparaison notre calcul avec d'autre auteur

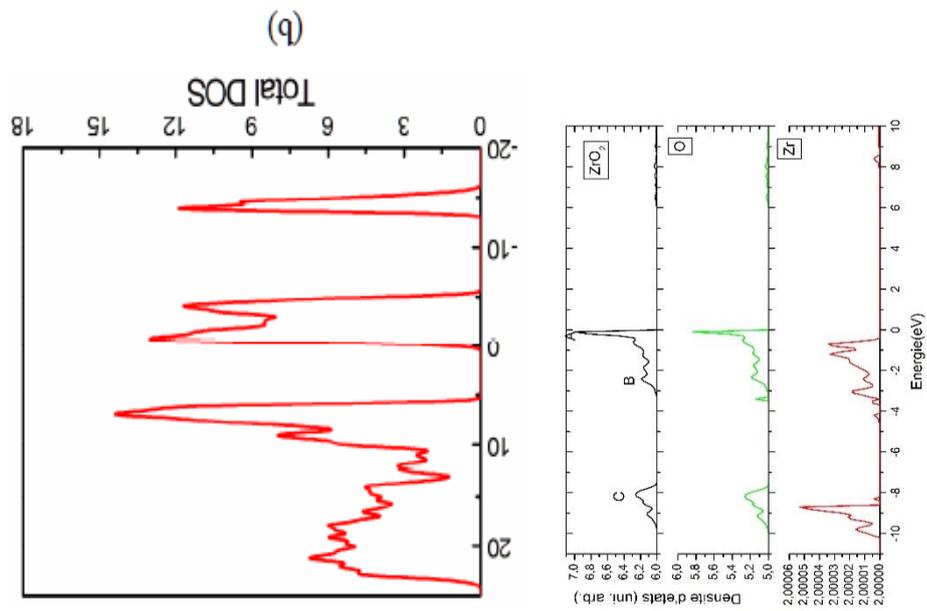
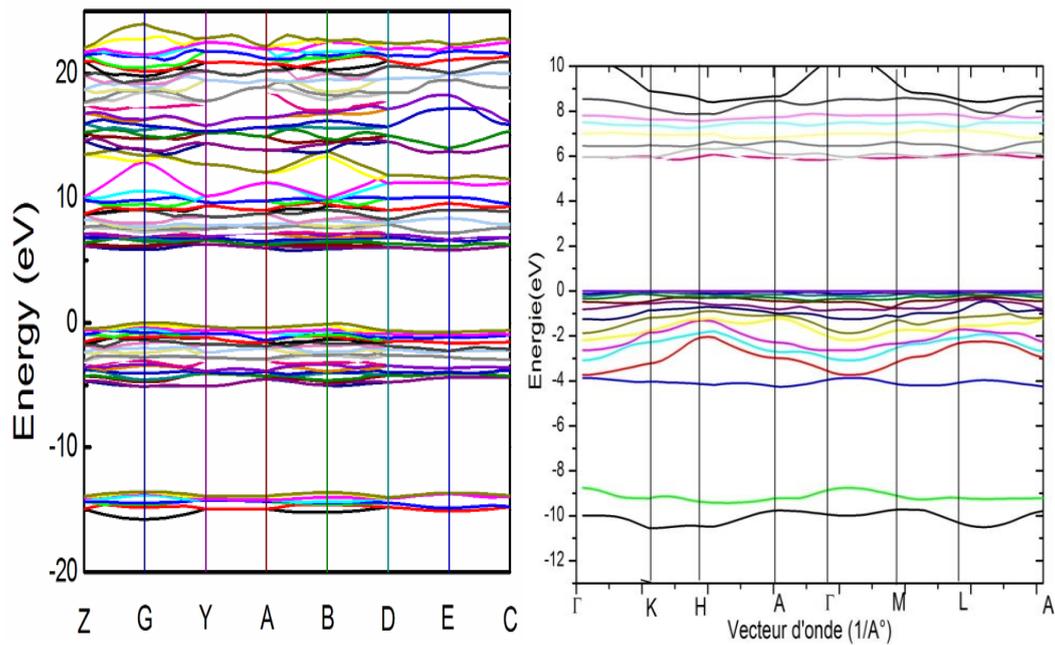


Figure III.9 : Comparaison la densité d'états de notre calcul avec les travaux d'autre auteur [8].



**Figure III.10 : Comparaison la structure de bande de notre calcul avec les travaux d'autre auteur [8].**

Si nous comptons le nombre de bande au niveau de la bande de valence nous remarquons que notre bande déterminée par la méthode de liaisons fortes (TB) renferme moins de bande que celle déterminés par la référence [8]

# Bibliographie

- [1] Porte L, Tranquard A (1980) Spectroscopie photoélectrique ESCA (XPS) de chalcogénures de thallium. *J Solid State Chem* 35 :59-68.
- [2] Makri Hocine Elaboration d'un Composite Multiphases Zircon-Alumine-Mullite-Zircone, Université Ferhat Abbas-Setif (Algerie).
- [3] M. L. Cohen and T. Bergstresser *Phys. Rev.* 141, 789 (1966); M. L. Cohen and T. Bergstresser *Phys. Rev.* 164, 1069 (1976).
- [4] W. Pickett, *Computer Phys. Reports* 9, 115 (1989).
- [5] J. C. Phillips and K. C. Pandey, *Phys. Rev. Lett.* 30, 787 (1973).
- [6] S. Kouidri méthodes ab initio et semi empiriques éditions Européenne Universitaire Aout
- [7] W. A. Harrison, *Phys. Rev.* B24, 5835 (1981).
- [8] Jinping Li<sup>a,c,\*</sup>, Songhe Meng<sup>a</sup>, Jiahong Ni<sup>Ua</sup>, Hantao Lu *Journal of Advanced Ceramics* 2017, 6(1): 43–49 ISSN 2226-4108

---

# *Conclusion Générale*

## Conclusion

Dans ce mémoire, les interactions entre atomes décrit par Harrison jouent un rôle essentiel dans la détermination des propriétés électroniques à base des isolants. Le développement des méthodes semi empirique tel que la méthode des liaisons fortes basée sur le modèle de Harrison permettant de calculer avec précision ce type d'interaction qui constitue un défi majeur pour la physique des matériaux.

Le point de départ de cette méthode est la construction d'une base à partir des orbitales atomiques puis à partir d'un développement de la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger en combinaison linéaire des orbitales atomiques, on aboutit à une équation séculaire dont les inconnues sont les composantes de cette fonction sur la base ainsi utilisé toute en remplaçant tous les termes d'interaction par la loi semi empirique donnés par Harrison.

Nos résultats pour notre composé  $ZrO_2$  sont en bons accords avec ; les travaux effectués par d'autre auteurs utilisant d'autre méthodes.

---

# *Résumé / Summary*

---

## Résumé

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire concerne l'utilisation de la méthode des liaisons fortes afin de déterminer la structure de bande de  $ZrO_2$ . Les données appliquées sont les positions atomiques, et le groupe d'espace du composé qui constituent le point de départ que nous avons pris en compte dans ce travail. Il fallait, pour chaque étape, comparer, juger, vérifier la cohérence des résultats trouvés et vérifier la validité de nos calculs en se basant sur l'ensemble des travaux appliqués et théoriques réalisées par d'autres méthodes.

Tous les calculs seront effectués pour ce composé  $ZrO_2$  estiment une valeur pour l'écart de l'ordre de 5,91eV qui nous permettra de dire que c'est un bon isolant. Les résultats obtenus seront comparés avec les résultats expérimentaux.

**Mots clés** : méthodes des liaisons fortes, modèle de Harrison, Gap

## Summary

We have used the Tight Binding method in order to determine the band structure of  $ZrO_2$ . The applied data whole as the atomic positions and the group of space of the compound which constitute the start point that we took into account in this work. It was necessary, for each step, to compare, to judge, to verify the consistency of results found and verify the validity of our calculations by basing over all applied and theoretical works done by other methods.

Our calculations for this compound,  $ZrO_2$ , estimate a value for the gap of the order of 5.91eV which will allow us to say that it's good insulator.

**Keywords**: TheTight Binding method; Harrison model; Gap.